

**Theoretische Studien
zur Koagulation und Größenverteilung
von Kondensationsaerosolen**

von
Dipl. Phys. Helmut Walter
aus
Berlin

1972 Nr 212



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Theoretische Studien zur Koagulation und Größenverteilung von Kondensationsaerosolen

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von
Dipl. Phys. Helmut Walter
aus
Berlin

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg.



Tag der mündlichen Prüfung: 09.02.1972

Dekan: Prof. Dr. K. Jacobs

Erstberichterstatter: Prof. Dr. L. Waldmann

Zweitberichterstatter: Prof. Dr. C. Junge

Meiner lieben Frau

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einführung	1
Verzeichnis verwendeter Symbole	5
<u>Kap. I: DIE KOAGULATIONSGLEICHUNG</u>	8
§ 1. Grundlagen der Physik aerodisperser Systeme	8
§ 2. Die Massenverteilungsfunktion	14
§ 3. Lösung der Koagulationsgleichung. Das Momentenverfahren	20
§ 4. Koagulationsgleichung für die Größenverteilungsfunktion	31
<u>Kap. II: DIE KOAGULATIONSWAHRSCHEINLICHKEIT</u>	35
§ 5. Die physikalische Bedeutung der Koagulationsfunktion	35
§ 6. Stoßzahlen von Aerosolteilchen	38
§ 7. Die Beweglichkeit von Aerosolteilchen	45
§ 8. Die FUCHSsche Korrektur	50
<u>Kap. III: DIE GRÖSSENVERTEILUNG VON KONDENSATIONS-AEROSOLEN</u>	63
§ 9. Die Bildung von Kondensationsaerosolen	63
§ 10. Die zeitliche Entwicklung der Konzentration	67
§ 11. Die Größenverteilung von Kondensationsaerosolen	79
§ 12. Größe der Embryos und Größenverteilung	88
Zusammenfassung und Schlußbemerkungen	93
Literaturverzeichnis	96
Verzeichnis der Abbildungen	106
Anhang: Abbildungen 1 - 17	

Einführung

Kondensationsaerosole entstehen durch die spontane Kondensation übersättigter Dämpfe sowie durch direkte oder induzierte (d.h. durch Energiezufuhr ausgelöste) Reaktionen in der Gasphase. Ihr Größenspektrum überdeckt den Bereich von Teilchenradien der Größe 10^{-7} bis 10^{-5} cm. Aerosolteilchen in diesem Größenbereich bezeichnet man auch als AITKEN-Kerne. Sie unterscheiden sich darin von den Dispergierungsaerosolen, deren Teilchen wesentlich größer sind, durch die Zerkleinerung fester und flüssiger Stoffe entstehen und durch die Luftbewegung in der Atmosphäre suspendiert werden. In der freien Atmosphäre werden Kondensationsaerosole durch die Einwirkung des Sonnenlichts bzw. der kosmischen Strahlung auf Spurengase - insbesondere SO_2 , NO_2 und H_2O - erzeugt, im Labor sowohl durch direkte Gasreaktionen als auch durch induzierte Reaktionen, wobei die notwendige Energie z.B. durch Bestrahlung mit ultravioletem Licht zugeführt wird. Aber auch durch Erhitzen und Verdampfen fester bzw. flüssiger Stoffe mit nachfolgender Kondensation des Dampfes werden technisch Kondensationsaerosole hergestellt.

Der Mechanismus der Bildung von festen oder flüssigen Teilchen aus der Gasphase wurde erst in jüngster Zeit untersucht und in seiner Bedeutung als Quelle des atmosphärischen Aerosols erkannt. Er trägt in der englischsprachigen Literatur die Bezeichnung "gas-to-particle conversion (GPC)" (MOHNEN et al., 1969; VOHRA et al., 1970a, 1970b). Bei jeder GPC besteht der erste Schritt in einer Bildung von Keimen (Cluster) der neuen Phase, welche nur aus wenigen Molekülen zusammengesetzt sind und daher eine Größe von etwa 10^{-7} cm besitzen. Das Wachstum dieser Cluster bis zur Größe von AITKEN-Kernen wird durch zwei Prozesse bestimmt: Koagulation und Kondensation. Durch thermische Koagulation wachsen die Cluster verhält-

nismäßig langsam. Bei Anlagerung weitere Moleküle aus der Gasphase kann das Wachstum dagegen so rasch erfolgen, daß in Bruchteilen einer Sekunde die Cluster eine Größe annehmen, die von AITKEN-Kernzählern bereits erfaßt wird und zwischen $3 \cdot 10^{-7}$ und 10^{-6} cm liegen dürfte. Erst dann wird das weitere Wachstum überwiegend durch die thermische Koagulation bestimmt. Will man also nur die thermische Koagulation betrachten, so muß man eine Produktion kleinster Einheiten (Embryos) annehmen, deren Größe im ersten Fall gleich der Größe der Cluster ist, im zweiten Fall jedoch weitaus größer. Ihre tatsächliche Größe kann dann allerdings nur abgeschätzt werden, da keine entsprechenden Messungen vorliegen.

Die Konzentration und Größenverteilung der Kondensationsaerosole werden bestimmt durch die Produktionsrate der Embryos, die thermische Koagulationsrate sowie die Verlustrate infolge Anlagerung an Oberflächen (z.B. Gefäßwände, Oberflächen großer Aerosolteilchen, Wolkentröpfchen etc.). Quantitativ wird dies beschrieben durch eine Koagulationsgleichung, wie sie in einfachster Form erstmals durch VON SMOLUCHOWSKI (1918) aufgestellt wurde.

In umfangreichen Rechnungen sollten diese Zusammenhänge genauer untersucht werden. Es stellten sich dabei zwei Probleme. Erstens wurde bei Untersuchungen künstlich erzeugter Kondensationsaerosole stets beobachtet, daß die Gesamtkonzentration nach einem steilen Anstieg entsprechend der Produktionsrate einen Maximalwert erreicht und dann wieder asymptotisch auf einen konstanten Wert absinkt. Dieser zeitliche Verlauf der Gesamtkonzentration konnte mit Hilfe der SMOLUCHOWSKISchen Koagulationsgleichung, der eine vom Teilchenradius unabhängige Koagulationsrate zugrunde liegt, nicht erklärt werden. Es sollte daher untersucht werden, ob die Annahme einer Abhängigkeit der Koagulationsrate vom Teilchenradius ein solches Maximum erklären kann. Zweitens ergaben jüngste Messungen der Größenverteilung des Backgroundaerosols (d.h. des Aerosols in reiner

Luft über dem Atlantik (JUNGE et al., 1971), daß die Verteilung keineswegs bei Teilchen unterhalb etwa 10^{-6} cm abbricht, wie man bisher nach dem Konzept gealteter kontinentaler Aerosole annahm. Vielmehr fand man auch im Bereich von 10^{-7} bis 10^{-6} cm eine erhebliche Anzahl von Teilchen und vermutet nach diesen Messungen sogar ein zweites Maximum der Größenverteilung im Bereich von 10^{-7} cm. Solche Teilchen verschwinden durch thermische Koagulation mit großen Teilchen sehr rasch. Da nach unseren Kenntnissen der Ozean keine Quelle dieser kleinen Teilchen ist, muß man zur Erklärung der Messungen eine kontinuierliche Produktion von Teilchen in diesem Größenbereich annehmen. Das bedeutet aber, daß die Größenverteilung von Reinfluftaerosolen zwischen 10^{-7} und etwa 10^{-5} cm einem dynamischen Gleichgewicht zwischen Teilchenproduktion und ihrer Koagulation entspricht, während bei Teilchen mit Radien größer als 10^{-5} cm andere Prozesse die Verteilung bestimmen. Die Messungen der Größenverteilung in diesem unteren Radienbereich erfolgen durch Kondensationskernzähler und weisen bedingt durch technische Schwierigkeiten (z.B. geringes Auflösungsvermögen) ein hohes Maß an Unsicherheit auf. Es sollte daher zweitens untersucht werden, welche Größenverteilung von Kondensationsaerosolen man im Bereich von 10^{-7} bis 10^{-5} cm erwarten darf, wenn man von einer vorgegebenen Produktionsrate von Embryos ausgeht und verschiedene Konzentrationen des Aerosols im Bereich größer als 10^{-5} cm annimmt. Es handelt sich dabei natürlich nur um ein Modell, das die wirklichen Verhältnisse keineswegs exakt wiedergibt. Vielmehr soll durch einen Vergleich der Rechenergebnisse mit den Beobachtungen gezeigt werden, ob man die tatsächlichen Vorgänge in der Natur mit diesem einfachen Modell einer Produktion von Embryos der Größe 10^{-7} cm beschreiben kann oder ob man eventuell komplizierte Kondensationsprozesse annehmen muß.

Die Rechnungen wurden am Rechenzentrum der Universität Mainz mit der CD 3300 durchgeführt. Sie gehen aus von einer Koagulationsgleichung für die Verteilungsfunktion $f(r,t)$ mit einer

vom Teilchenradius abhängigen Koagulationsfunktion $K(r_1, r_2)$, wie sie zum ersten Male von MÜLLER (1928) formuliert wurde. Hinzugefügt wurde ein zeitlich konstanter Produktionsterm $\alpha(r)$, der einer schmalen MAXWELL-Verteilung um die mittlere Größe der Embryos entspricht. Als Verlustterm wurde, soweit notwendig, eine stationäre Verteilung großer Teilchen vorgegeben, die ja infolge der Koagulation eine Senke für das Kondensationsaerosol bilden.

In Kapitel I werden die Grundlagen der Physik aerodisperser Systeme behandelt, die Koagulationsgleichung für die Massen- bzw. Größenverteilungsfunktion aufgestellt und Lösungsverfahren der Koagulationsgleichung diskutiert.

In Kapitel II wird die Koagulationsfunktion physikalisch interpretiert. Sie ist gleich dem Produkt aus Stoßwahrscheinlichkeit und Stoßwirksamkeit. Die Stoßwirksamkeit, also der Bruchteil der Stöße von Aerosolteilchen, der zur Koaleszenz der Teilchen führt, kann bei der thermischen Koagulation gleich eins gesetzt werden. Für die Stoßzahl wird die FUCHSsche Korrektur (1934) benutzt. Ferner werden die Ansätze für die Beweglichkeit der Aerosolteilchen diskutiert.

In Kapitel III wird die zeitliche Entwicklung der Konzentration und Größenverteilung von Kondensationsaerosolen untersucht, wobei zunächst keine Anwesenheit großer Teilchen angenommen wurde. Ferner werden die sich im dynamischen Gleichgewicht einstellenden Größenverteilungen bei Anwesenheit großer Teilchen betrachtet und ihre Abhängigkeit von der Größe der Embryos untersucht.

Verzeichnis verwendeter Symbole

α	Aerosolteilchenproduktionsrate
$\alpha(m)$	Massenverteilungsfunktion der Produktionsrate
$\alpha(r)$	Größenverteilungsfunktion der Produktionsrate
$B(m)$	Beweglichkeit eines Aerosolteilchens der Masse m
β	Faktor, der die Konzentration der großen Aerosolteilchen angibt
β_{12}	FUCHSscher Korrekturfaktor
$\underline{c}$	Geschwindigkeit der Aerosolteilchen im Gas
$D(m)$	Diffusionskoeffizient eines Aerosolteilchens der Masse m
$\delta(x)$	DIRACsche Deltafunktion
η	dynamische Gasviskosität
$f(m,t)$	Massenverteilungsfunktion des Aerosols
$f(r,t)$	Größenverteilungsfunktion des Aerosols
$f_1(r,t)$	logarithmische Größenverteilungsfunktion
$g(x)$	normierte Funktion für die Teilchenproduktion
γ	Dichte eines Aerosolteilchens
$g_m(\underline{c})$	Geschwindigkeitsverteilungsfunktion von Aerosolteilchen der Masse m
k	BOLTZMANN-Konstante
$K(m_1, m_2)$	Koagulationsfunktion bezüglich der Aerosolteilchenmasse
$K(r_1, r_2)$	Koagulationsfunktion bezüglich des Aerosolteilchenradius
K_{12}	Koagulationsfunktion
K_o	Koagulationskonstante
$\bar{K}(t)$	über die Verteilungsfunktion gemittelte Koagulationsfunktion
$l(m)$	wirkliche mittlere Weglänge von Aerosolteilchen der Masse m

$l_B(m)$	scheinbare freie Weglänge von Aerosolteilchen der Masse m
λ	mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle
m	Aerosolteilchenmasse
m_{12}	reduzierte Aerosolteilchenmasse beim Stoß
m_g	Masse der Gasmoleküle
$\bar{m}(t)$	mittlere Aerosolteilchenmasse
$M_1(t)$	Momente der Verteilungsfunktion des Aerosols
$n(t)$	Anzahl der Aerosolteilchen pro Volumeneinheit
$n(r,t)$	kumulatives Spektrum der Teilchenkonzentration
n_{max}	Maximum im zeitlichen Verlauf der Teilchenkonzentration
n_{∞}	stationärer Wert der Teilchenkonzentration
n_g	Konzentration der Gasmoleküle
$\phi(x)$	GAUSSssches Fehlerintegral
q	Quotient n_{max}/n_{∞}
r	Aerosolteilchenradius
r_o	Obergrenze des betrachteten Radienbereiches
r_u	Untergrenze des betrachteten Radienbereiches
r_i	Stützstellen für das Aerosolgrößenspektrum
r_{12}	Radius der Grenzkugel bei der FUCHSSchen Korrektur
r_m	mittlerer Radius für die Teilchenproduktion
$g(t)$	Masse aller Aerosolteilchen pro Volumeneinheit
$\dot{g}$	pro Zeit- und Volumeneinheit produzierte Aerosolteilchenmasse
σ	Breite der normierten Funktion $g(x)$
σ_{12}	Stoßquerschnitt zweier Aerosolteilchen der Massen m_1 und m_2
t	Zeit

T	absolute Gastemperatur
τ	Zeitkonstante für die Erreichung stationärer Konzentration
$\tau(m)$	Relaxationszeit der Aerosolteilchenbewegung im Gas
τ_g	Stoßzeit der Gasmoleküle
$\theta(x)$	Einschaltfunktion
$v(t)$	Aerosolteilchenvolumen pro Volumeneinheit
$v(r,t)$	kumulatives Spektrum des Aerosolteilchenvolumens
$\dot{v}$	pro Zeit- und Volumeneinheit produziertes Aerosolteilchenvolumen
$v_{th}(m)$	mittlere thermische Geschwindigkeit eines Aerosolteilchens
v_{thg}	mittlere thermische Geschwindigkeit der Gasmoleküle
$W(m_1, m_2 m_3)$	Koagulationswahrscheinlichkeit
$W(r_1, r_2 r_3)$	Koagulationswahrscheinlichkeit
$W_{Stoß}(m_1, m_2)$	Stoßwahrscheinlichkeit.
$W_{Stoß 12}$	

Kap. I: DIE KOAGULATIONSGLEICHUNG

§ 1. Grundlagen der Physik aerodisperser Systeme

Die Physik aerodisperser Systeme (Aerosole) befaßt sich mit dem Studium fester oder flüssiger Teilchen, die in einem Gas suspendiert sind. In unserer Umwelt stoßen wir überall auf solche Aerosole. Sie werden laufend durch natürliche oder künstliche Prozesse geschaffen, entwickeln sich weiter und werden durch andere Prozesse wieder abgebaut.

Die physikalischen Eigenschaften fester und flüssiger Aerosolteilchen sind von ihrer Größe und Form abhängig, ihre mittleren Radien reichen etwa von 10^{-7} bis 10^{-2} cm. Nach FUCHS (1964) teilt man das Größenspektrum in drei Bereiche, welche durch die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle bzw. die mittlere Wellenlänge des sichtbaren Lichts gegeneinander abgegrenzt werden. Diese Längen definieren ein Übergangsgebiet physikalischer Eigenschaften der Teilchen, das etwa bei Teilchenradien zwischen $0.5-1.0 \cdot 10^{-5}$ und 10^{-4} cm liegt. Die Teilchen in der Gruppe mit Radien r kleiner als $0.5-1.0 \cdot 10^{-5}$ cm werden charakterisiert durch einen Bewegungswiderstand proportional zu r^2 , einen optischen Streuquerschnitt proportional zu r^6 , eine radienabhängige Koagulationsfunktion und einen Bewegungszustand, welcher durch die Gesetze der BROWNSchen Bewegung beschrieben wird. In der zweiten Gruppe mit Radien größer als 10^{-4} cm ist die Koagulationsfunktion vom Radius unabhängig, die Sedimentation überwiegt die BROWNSche Bewegung, der Bewegungswiderstand (jedenfalls solange die REYNOLDSsche Zahl hinreichend klein ist, also für $r \leq 5 \cdot 10^{-3}$ cm) ist proportional zu r und der optische Streuquerschnitt proportional zu r^2 . Die dritte Gruppe schließlich liegt im Übergangsgebiet.

Will man das Verhalten von Aerosolen unter verschiedenen äußeren Bedingungen studieren, so darf man nicht die Bewegung des individuellen Teilchens durch das Gas betrachten, sondern muß das statistische Verhalten einer großen Anzahl von Teilchen

untersuchen. Auf diese Weise erhält man Informationen über die zeitliche Entwicklung meßbarer makroskopischer Eigenschaften des Aerosols, wie z.B. seine Bildung durch Kondensation übersättigter Dämpfe, das Teilchenwachstum durch Kondensation oder Koagulation und schließlich seine optischen Eigenschaften. Die statistischen Größen, welche diese makroskopischen Eigenschaften des Aerosols beschreiben, sind seine Dichte bezüglich Anzahl, Masse oder Volumen, kumulative Verteilungsfunktionen, mittlere Teilchenmasse oder -größe sowie die zweiten und höheren Momente der Verteilungsfunktionen, außerdem optische Parameter wie Streufunktion, Extinktion und Polarisationsgrad.

Natürliche Aerosole sind in der Regel polydispers, ihr Größenspektrum ist zeitabhängig. Die zeitliche Entwicklung der Verteilungsfunktionen ist also von größter Bedeutung. Es gibt viele Prozesse, welche zur zeitlichen Änderung beitragen. Aerosole entstehen auf verschiedene Weisen, z.B. durch Kondensation übersättigter Dämpfe, in chemischen oder photochemischen Gasreaktionen, wobei oft Ionen beteiligt sind, sowie durch Zerkleinerungsprozesse. Auf solche Art gebildete Aerosole sind immer instabil. Bedingt durch Koagulation, Kondensation, Verdampfung, Sedimentation, Auswaschung und Teilchentrennung verschwinden sie wieder. In dieser Arbeit soll allein der Einfluß der thermischen Koagulation auf das Teilchengrößenspektrum eines kontinuierlich produzierten Aerosols untersucht werden. Man darf dabei aber nicht vergessen, daß in der Natur auch die anderen Prozesse gleichzeitig wirksam sind, also eine integrale Rolle für die zeitliche Entwicklung des Teilchengrößenspektrums spielen. Insbesondere trägt die Kondensation aus der Gasphase an Aerosolteilchen zu deren Wachstum bei. Das für die Koagulation geltende Gesetz der Massenerhaltung ist also im allgemeinen Fall nicht gültig.

Die Theorie der Koagulation untersucht, wie Aerosolteilchen in Berührung kommen können und wann dabei eine Koaleszenz auftritt. Wenn die Annäherung der Teilchen, die zum Kontakt führt, nur

durch deren BROWNSche Bewegung oder Diffusion bedingt ist, spricht man von thermischer Koagulation. Dieser Prozeß ist stets vorhanden und kann durch Kräfte zwischen den Teilchen beeinflußt werden, so z.B. die VAN DER WAALSSchen Kräfte (molekulare Kräfte), Kräfte zwischen elektrisch geladenen Teilchen, Dipolkräfte und Kräfte in Diffusionsfeldern, welche sich um verdampfende oder anwachsende Teilchen ausbilden. Dementsprechend unterscheidet man zwischen schneller und langsamer Koagulation. Die statistische Art der BROWNSchen Bewegung bringt individuelle Teilchen in solche unmittelbare Nachbarschaft, daß die VAN DER WAALSSchen Kräfte zu einer Anziehung führen. Wenn bei jedem solchen Kontakt Koaleszenz erfolgt, spricht man von schneller Koagulation. Wenn stabilisierende Einflüsse wirken, welche die Zahl der Zusammenstöße mit Koaleszenz reduzieren, nennt man den Vorgang langsame Koagulation. Bei der thermischen Koagulation führen offenbar alle Stöße zur Koaleszenz, thermische Koagulation ist also immer schnelle Koagulation (siehe auch § 5).

Äußere Felder können ebenfalls einen Einfluß auf die Bildungsrate von Aggregaten haben, indem sie entweder Kräfte zwischen den Aerosolteilchen erzeugen oder eine zusätzliche, gerichtete Relativbewegung der Teilchen hervorrufen, die sich der BROWNSchen Bewegung überlagert. Hierbei hat man es häufig mit der langsamen Koagulation zu tun, was aber meist bei Berechnungen der zeitlichen Entwicklung des Größenspektrums vernachlässigt wird, da eine genaue Angabe der Stoßwirksamkeit nicht möglich ist. In dieser Arbeit befassen wir uns nur mit der thermischen Koagulation und setzen die Stoßwirksamkeit gleich eins.

Bei der mathematischen Formulierung des Problems eines sich entwickelnden Größenspektrums muß man von einigen Grundannahmen ausgehen, welche bei HIDY und BROCK (1970) aufgezählt sind. Die wichtigsten Annahmen sind:

- (1) Die im Gas suspendierten Teilchen sind makroskopisch glatt, chemisch träge und kugelförmig.
- (2) Ihre inneren Eigenschaften werden durch empirische Parameter (wie Dichte, elektrische Eigenschaften, Oberflächenenergie, Dampfdruck, thermische Leitfähigkeit etc.) beschrieben.
- (3) Das System Gas-Teilchen befindet sich nahe genug dem thermischen Gleichgewicht, so daß sein Zustand durch makroskopische thermodynamische Eigenschaften charakterisiert werden kann.
- (4) Die Grundgesetze der BROWNSchen Bewegung sind für die Teilchen anwendbar.
- (5) Die Anzahl der Teilchen im Meßvolumen ist so gering, daß Mehrfachstöße vernachlässigbar sind, aber auch so groß, daß eine stetige Verteilungsfunktion bezüglich Größe, Masse oder Volumen definiert werden kann und makroskopische Eigenschaften des Aerosols sich aus einer statistischen Betrachtung gewinnen lassen.

Von diesen Annahmen ausgehend, wollen wir die zeitliche Entwicklung des Aerosolgrößenspektrums betrachten und beschränken uns dabei auf ein homogenes, ruhendes Aerosol, welches mit zeitlich konstanter Rate produziert wird, auf Grund der thermischen Koagulation instabil ist, aber sonst keinen äußeren Kräften unterliegt.

Den physikalischen Zustand eines homogenen, ruhenden Aerosols beschreiben wir durch die Angabe von Druck und Temperatur des Trägergases (die im thermischen Gleichgewicht gleich der Temperatur der Aerosolteilchen ist), sowie durch die Angabe der Anzahldichte oder Konzentration $n(t)$ der Teilchen, bei polydispersen Aerosolen dazu durch eine Massenverteilungsfunktion $f(m,t)$. Dabei ist $dn = f(m,t)dm$ die Anzahl der Aerosolteilchen im Einheitsvolumen (1 cm^3) des Trägergases mit einer Masse im Intervall m bis $m + dm$ und

$$n(t) = \int_{m=0}^{\infty} f(m,t) dm, \quad (1.1)$$

$f(m,t)$ besitzt daher die Dimension $g^{-1}cm^{-3}$. Ferner ist

$$g(t) = \int_{m=0}^{\infty} m f(m,t) dm \quad (1.2)$$

die Massendichte der Aerosolteilchen. Wir definieren durch

$$\bar{m}(t) = \frac{\int_{m=0}^{\infty} m f(m,t) dm}{\int_{m=0}^{\infty} f(m,t) dm} \quad (1.3)$$

eine mittlere Aerosolteilchenmasse. Es gilt offenbar

$$g = n \bar{m}. \quad (1.4)$$

Die Bedingung der Homogenität bedeutet, daß keine Ortsabhängigkeit von Druck und Temperatur im Gas sowie (wenigstens bei Mittelung über hinreichend große Volumina) der Verteilungsfunktion vorliegt. In der unmittelbaren Umgebung eines jeden Aerosolteilchens aber muß man eine Paar-Verteilungsfunktion betrachten, welche vom Abstand der Teilchen abhängt, da die Teilchen sich bei Berührung vereinigen können, ihre Oberflächen also als absorbierende Flächen wirken. Die Homogenität schließt alle advektiven Prozesse aus.

Ferner soll stets angenommen werden, daß das Aerosol hinreichend verdünnt ist. Dies hat zur Folge, daß man die Aerosolteilchen verschiedener Größenintervalle unabhängig voneinander behandeln kann, da eine gegenseitige Beeinflussung durch Stöße nicht berücksichtigt werden muß. Es werden außerdem - wie oben erwähnt - nur Zweierstöße betrachtet. Die Konzentration in der Atmosphäre liegt in Reinfluft bei 300 pro cm^3 , in

stark verschmutzter Luft über den Kontinenten bei 10^5 cm^{-3} .
Im Labor werden wesentlich höhere Werte erreicht.

In der Meteorologie findet statt der Massenverteilungsfunktion eine Größenverteilungsfunktion $f(r,t)$ bezüglich des Radius r der Aerosolteilchen Anwendung, bzw. eine Verteilungsfunktion $f_1(r,t)$ bezüglich $\log r$. Dabei ist $dn = f(r,t) \cdot dr$ bzw. $dn = f_1(r,t) \cdot d \log r$ die Anzahl der Aerosolteilchen im Einheitsvolumen mit einem Radius im Intervall r bis $r + dr$ bzw. im Intervall r bis $r + (r/\log e) d \log r$.

In graphischen Darstellungen wird insbesondere die letzte Form verwendet. Das liegt einfach daran, daß sich die Größenverteilung natürlicher Aerosole über elf Zehnerpotenzen bei fünf Zehnerpotenzen im Radius erstreckt. Daher erfolgt stets eine doppeltlogarithmische Darstellung, und es erscheint sinnvoll, als Bezug die logarithmische Einheit der Abszisse zu wählen.

Die Angabe einer Größenverteilungsfunktion bedingt die Annahme kugelförmiger Aerosolteilchen. Dies ist auch näherungsweise keineswegs immer erfüllt, insbesondere bei festen Teilchen. Geringe Abweichungen von der Kugelgestalt können aber durch Formfaktoren berücksichtigt werden.

Für die Größenverteilungsfunktionen gilt entsprechend (1.1)

$$n(t) = \int_{r=0}^{\infty} f(r,t) dr = \int_{r=0}^{\infty} f_1(r,t) d \log r \quad (1.5)$$

sowie

$$f(r,t) = \frac{\log e}{r} f_1(r,t) = \frac{f_1(r,t)}{r \cdot 0,434} \quad (1.6)$$

Dabei ist $\log e = (\ln 10)^{-1} = 0.434$.

Die Dimensionen von $f(r,t)$ und $f_1(r,t)$ sind cm^{-4} bzw. cm^{-3} .

§ 2. Die Massenverteilungsfunktion

Die Massenverteilungsfunktion $f(m, t)$ ist einer zeitlichen Änderung unterworfen, welche durch Produktion und Koagulation der Aerosolteilchen bedingt ist. Wir betrachten hier Kondensationsaerosole, die durch chemische oder photochemische Reaktionen in der Gasphase erzeugt werden. Der Einfachheit halber nehmen wir eine zeitlich konstante Produktion an. Diese Bedingung erfordert eine hinreichend hohe Konzentration der dem Aerosol zugrunde liegenden Spurengase, die sich in der Zeit, während der die Entwicklung der Verteilungsfunktion verfolgt wird, nicht wesentlich ändern darf.

Es sei $\alpha(m)dm$ die Anzahl der Aerosolteilchen mit einer Masse im Intervall m bis $m + dm$, die pro Zeiteinheit im Einheitsvolumen des Trägergases produziert werden und

$$\alpha = \int_{m=0}^{\infty} \alpha(m) dm \quad (2.1)$$

die Teilchengesamtproduktion. $\alpha(m)$ besitzt die Dimension $g^{-1}cm^{-3}s^{-1}$. Dann ist

$$\dot{g} = \int_{m=0}^{\infty} m \alpha(m) dm \quad (2.2)$$

die pro Zeit- und Volumeneinheit produzierte Masse. Ferner nehmen wir entsprechend den physikalischen Gegebenheiten an, daß die Produktion nur in einem schmalen Bereich um eine mittlere Masse m_0 stattfindet. Ein spezieller Ansatz für die Produktionsrate wäre z.B. $\alpha(m) = \alpha \cdot \delta(m - m_0)$, wobei $\delta(x)$ die DIRACsche Deltafunktion ist. Danach würden nur Teilchen mit der Masse m_0 erzeugt. Für numerische Rechnungen wird man eine endliche Breite des Produktionsbereiches annehmen müssen.

Allein auf Grund der Produktion, also ohne Koagulation etc., wäre das zeitliche Verhalten der Verteilungsfunktion gegeben

durch die Gleichung

$$\frac{\partial f(m,t)}{\partial t} = \alpha(m) \quad (2.3)$$

Die Lösung ist

$$f(m,t) = f(m,0) + \alpha(m) \cdot t \quad (2.4)$$

Es folgt für die Gesamtkonzentration $n(t)$

$$n(t) = n(0) + \alpha \cdot t \quad (2.5)$$

Die Teilchenkonzentration steigt also entsprechend der Produktionsrate linear mit der Zeit an. Dies wird bei künstlich erzeugten Aerosolen (Anfangsbedingung $n(0) = 0$) für kleine Zeiten auch stets beobachtet.

Bei hinreichender Konzentration macht sich aber zusätzlich zur Produktion die Koagulation bemerkbar. Ihr Einfluß auf das zeitliche Verhalten der Verteilungsfunktion $f(m,t)$ äußert sich in zwei weiteren Beiträgen in (2.3): einem Gewinnterm, der zum Ausdruck bringt, daß zwei Teilchen mit Massen m_1 und m_2 zu einem Teilchen mit der Masse m koagulieren, sowie einem Verlustterm, der aussagt, daß ein Teilchen der Masse m mit einem Teilchen der Masse m_2 zu einem Teilchen der Masse m_3 koagulieren kann.

Die Häufigkeit pro Volumeneinheit für die Koagulation zweier Teilchen mit Massen m_1 und m_2 zu einem Teilchen mit der Masse m_3 (mit entsprechenden Spielräumen für die Massen) muß dem Produkt $f(m_1,t) \cdot f(m_2,t) \cdot dm_1 dm_2 dm_3$ proportional sein. Über den Proportionalitätsfaktor machen wir zunächst weiter keine Aussage als die, daß er eine Funktion aller drei Massen ist. Er sei mit $W(m_1, m_2 | m_3)$ bezeichnet. Mit Benutzung dieser Funktion W lautet die vollständige Koagulationsgleichung mit Produktionsterm

$$\frac{\partial f(m, t)}{\partial t} = \alpha(m) + \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} W(m_1, m_2 | m) f(m_1, t) f(m_2, t) dm_1 dm_2 - \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} W(m, m_1 | m_3) f(m, t) f(m_1, t) dm_1 dm_3 \quad (2.6)$$

Integration über m liefert nach Umbenennung im Verlustterm

$$\frac{dn(t)}{dt} = \alpha - \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} W(m_1, m_2 | m_3) f(m_1, t) f(m_2, t) dm_1 dm_2 dm_3 \quad (2.7)$$

Die Funktion W ist die Koagulationswahrscheinlichkeit. Sie besitzt die Dimension $g^{-1} cm^3 s^{-1}$. Der Faktor $\frac{1}{2}$ im Gewinnterm von (2.6) ist notwendig, damit die möglichen Kombinationen von m_1 und m_2 nicht doppelt gezählt werden.

Die Koagulationswahrscheinlichkeit W kann natürlich nicht beliebig angenommen werden. Sie muß ja unter anderem die Erhaltung der Masse bei der Koagulation zum Ausdruck bringen. Wir diskutieren nun allgemeine Eigenschaften von W :

- (1) Als Wahrscheinlichkeit kann W nicht negativ sein :

$$W(m_1, m_2 | m_3) \geq 0 \quad (2.8)$$

- (2) Die Koagulationswahrscheinlichkeit kann nicht von der Numerierung der Massen abhängen; es muß also gelten

$$W(m_1, m_2 | m_3) = W(m_2, m_1 | m_3) \quad (2.9)$$

- (3) Bei der Koagulation bleibt die Gesamtmasse erhalten. Es gilt also $m_1 + m_2 = m_3$. W muß daher den Faktor $\delta(m_1 + m_2 - m_3)$ enthalten. Wir können also setzen

$$W(m_1, m_2 | m_3) = K(m_1, m_2) \cdot \delta(m_1 + m_2 - m_3) \quad (2.10)$$

$K(m_1, m_2)$ ist die Koagulationsfunktion und hat die Dimension $cm^3 s^{-1}$. Es gilt wegen (2.8) und (2.9)

$$K(m_1, m_2) \geq 0$$

sowie

$$K(m_1, m_2) = K(m_2, m_1) \quad .$$

Wir formen die Koagulationsgleichung (2.6) unter Benutzung von (2.10) um. Im Verlustterm kann die Integration über m_3 ausgeführt werden. Man erhält

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(m, t)}{\partial t} = & \alpha(m) + \frac{1}{2} \iint_0^\infty K(m_1, m_2) \delta(m_1 + m_2 - m) f(m_1, t) f(m_2, t) dm_1 dm_2 \\ & - \int_0^\infty K(m, m_2) f(m, t) f(m_2, t) dm_2 \quad . \end{aligned} \quad (2.11)$$

(2.7) wird nach Integration über m_3

$$\frac{dn(t)}{dt} = \alpha - \frac{1}{2} \iint_0^\infty K(m_1, m_2) f(m_1, t) f(m_2, t) dm_1 dm_2 \quad . \quad (2.12)$$

Wir führen durch

$$\bar{K}(t) = \frac{\iint_0^\infty K(m_1, m_2) f(m_1, t) f(m_2, t) dm_1 dm_2}{\left[\int_0^\infty f(m, t) dm \right]^2} \quad (2.13)$$

eine über die Massenverteilungsfunktion gemittelte Koagulationsfunktion $\bar{K}$ ein und erhalten wegen (1.1) für (2.12)

$$\frac{dn}{dt} = \alpha - \frac{1}{2} \bar{K} n^2 \quad . \quad (2.14)$$

Nun sollen einige Eigenschaften der Koagulationsgleichung diskutiert werden.

Da bei der Koagulation die Masse der Aerosolteilchen erhalten bleibt, muß die Änderung der Massendichte $g(t)$ der Aerosolteilchen mit der Zeit allein durch die Produktion $\dot{g}$ bedingt sein. Wegen der zeitlichen Konstanz von $\alpha(m)$ und damit von $\dot{g}$ muß $g(t)$ linear mit der Zeit wachsen. Quantitativ ergibt sich das aus der Koagulationsgleichung (2.11) durch Multiplikation mit m und anschließender Integration über m . Wir erhalten mit (1.2) und (2.2)

$$\begin{aligned}\frac{d\varrho(t)}{dt} &= \dot{g} + \frac{1}{2} \iint_0^\infty K(m_1, m_2) \cdot \left[\int_0^\infty m \delta(m_1 + m_2 - m) dm \right] f(m_1, t) f(m_2, t) dm_1 dm_2 \\ &\quad - \iint_0^\infty K(m_1, m_2) m_1 f(m_1, t) f(m_2, t) dm_1 dm_2 \\ &= \dot{g} + \frac{1}{2} \iint_0^\infty K(m_1, m_2) (m_2 - m_1) f(m_1, t) f(m_2, t) dm_1 dm_2 .\end{aligned}$$

Das letzte Integral aber muß verschwinden, da es seinen Wert bei Umnummerierung der Massen nicht ändern darf. Es folgt wie behauptet

$$\frac{d\varrho(t)}{dt} = \dot{g} , \quad (2.15)$$

also

$$g(t) = g(0) + \dot{g} \cdot t . \quad (2.16)$$

Wir verallgemeinern dieses Ergebnis, indem wir (2.11) mit einer beliebigen Funktion $h(m)$ multiplizieren und anschließend über m integrieren. Wir untersuchen also das zeitliche Verhalten der Funktion

$$H(t) = \int_0^\infty h(m) f(m, t) dm , \quad (2.17)$$

wobei wir voraussetzen, daß $H(t)$ für jeden Wert von $t \geq 0$ existiert und endlich ist. Es gilt

$$\begin{aligned}\frac{dH(t)}{dt} &= \int_0^\infty h(m) \alpha(m) dm + \frac{1}{2} \iint_0^\infty K(m_1, m_2) \cdot \left[\int_0^\infty h(m) \delta(m_1 + m_2 - m) dm \right] f(m_1, t) f(m_2, t) dm_1 dm_2 \\ &\quad - \iint_0^\infty K(m_1, m_2) h(m_1) f(m_1, t) f(m_2, t) dm_1 dm_2 \\ &= \int_0^\infty h(m) \alpha(m) dm + \frac{1}{2} \iint_0^\infty K(m_1, m_2) [h(m_1 + m_2) - 2 \cdot h(m_1)] f(m_1, t) f(m_2, t) dm_1 dm_2\end{aligned}$$

oder in symmetrischer Schreibweise

$$\begin{aligned}\frac{dH(t)}{dt} &= \int_0^\infty h(m) \alpha(m) dm + \\ &\quad \frac{1}{2} \iint_0^\infty K(m_1, m_2) \cdot [h(m_1 + m_2) - h(m_1) - h(m_2)] f(m_1, t) f(m_2, t) dm_1 dm_2\end{aligned} \quad (2.18)$$

Spezialfälle dieser wichtigen erstmals von THOMPSON (1968) aufgestellten Gleichung werden in § 3 behandelt. Für $h(m) = 1$ erhält man wieder (2.12), mit $h(m) = m$ entsprechend (2.15). Eine weitere wesentliche Eigenschaft der Koagulationsgleichung (2.11) ist ihre Normierbarkeit. Um dies zu zeigen, setzen wir mit einer dimensionslosen Konstanten c

$$\tilde{\alpha}(m) = c^2 \cdot \alpha(m), \quad \tilde{f}(m, \tilde{t}) = c \cdot f(m, t), \quad \tilde{t} = \frac{1}{c} \cdot t. \quad (2.19)$$

Es folgt aus (2.11) nach Multiplikation mit c^2

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{f}(m, \tilde{t})}{\partial \tilde{t}} &= \tilde{\alpha}(m) + \frac{1}{2} \int_0^{\infty} K(m_1, m_2) \delta(m_1 + m_2 - m) \tilde{f}(m_1, \tilde{t}) \tilde{f}(m_2, \tilde{t}) dm_1 dm_2 \\ &\quad - \int_0^m K(m, m_2) \tilde{f}(m, \tilde{t}) \tilde{f}(m_2, \tilde{t}) dm_2, \end{aligned}$$

d.h. die Größen $\tilde{f}(m, \tilde{t})$ und $\tilde{\alpha}(m)$ erfüllen ebenfalls die Koagulationsgleichung (2.11). Es genügt daher, die zeitliche Entwicklung der Verteilungsfunktion für eine bestimmte Produktionsrate α zu untersuchen. Mit Hilfe von (2.19) kann das Ergebnis auf beliebige andere Produktionsraten übertragen werden.

Schließlich führen wir in (2.11) das Doppelintegral des Gewinnterms in ein einfaches Integral über und erhalten damit eine Form der Koagulationsgleichung, wie man sie heute in der Literatur häufig antrifft, zum ersten Male (allerdings ohne Produktionsterm) bei MÜLLER (1928).

Es ist

$$\int_{m_2=0}^m K(m_1, m_2) \delta(m_1 + m_2 - m) f(m_2, t) dm_2 = \begin{cases} K(m_1, m - m_1) f(m - m_1, t) & m_1 \leq m \\ 0 & m_1 > m \end{cases}$$

Also lautet (2.11) auch

$$\frac{\partial f(m, t)}{\partial t} = \alpha(m) + \frac{1}{2} \int_0^m K(m_1, m - m_1) f(m_1, t) f(m - m_1, t) dm_1 - \int_0^m K(m, m_1) f(m, t) f(m_1, t) dm_1 \quad (2.20)$$

Auf Grund der Symmetrie von $K(m_1, m_2)$ folgt ferner mit

$$m_1^* = m - m_1$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \int_0^m K(m_1, m-m_1) f(m_1, t) f(m-m_1, t) dm_1 = \\ & = \frac{1}{2} \int_0^{m/2} K(m_1, m-m_1) f(m_1, t) f(m-m_1, t) dm_1 + \frac{1}{2} \int_0^{m/2} K(m-m_1^*, m_1^*) f(m-m_1^*, t) f(m_1^*, t) dm_1^* \\ & = \int_0^{m/2} K(m_1, m-m_1) f(m_1, t) f(m-m_1, t) dm_1, \end{aligned}$$

also

$$\frac{\partial f(m, t)}{\partial t} = \alpha(m) + \int_0^{m/2} K(m_1, m-m_1) f(m_1, t) f(m-m_1, t) dm_1 - \int_0^{\infty} K(m, m_1) f(m, t) f(m_1, t) dm_1 \quad (2.21)$$

§ 3. Lösung der Koagulationsgleichung. Das Momentenverfahren

Die Koagulationsgleichung (2.11) ist eine nichtlineare Integro-Differentialgleichung mit symmetrischem, nichtnegativem Kern - der Koagulationsfunktion $K(m_1, m_2)$ - die in dieser allgemeinen Form (d.h. ohne nähere Angaben über den Kern) nicht lösbar ist. Die mathematische Behandlung dieser und ähnlicher Gleichungen erfolgte durch eine Reihe von Autoren. In Arbeiten von MORGENSTERN (1955), MELZAK (1957), MCLEOD (1962, 1964) und MARCUS (1965) werden die Bedingungen für die Existenz und Eindeutigkeit von Lösungen diskutiert, welche im ganzen Bereich $0 \leq m < \infty$ nichtnegativ und endlich sind.

Exakte Lösungen wurden nur für bestimmte Gestalten des Kern gefunden (MELZAK et al., 1953), nämlich für

$$K(m_1, m_2) = a + b(m_1 + m_2) + c m_1 m_2$$

mit beliebigen, nichtnegativen Konstanten a , b und c . Wir diskutieren hier nur den einfachsten Fall mit $a = K_0$ und $b = c = 0$, weil er historisches Interesse besitzt. Setzen wir also

$$K(m_1, m_2) = K_0 \quad . \quad (3.1)$$

Die Koagulationsfunktion wird damit zu einer Konstanten, der Koagulationskonstanten K_0 . Über die Größe dieser Konstanten werden wir später nähere Angaben machen. Mit (3.1) lautet die Koagulationsgleichung (2.11)

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(m, t)}{\partial t} = & \alpha(m) + \frac{K_0}{2} \iint_0^\infty \delta(m_1 + m_2 - m) f(m_1, t) f(m_2, t) dm_1 dm_2 \\ & - K_0 \int_0^\infty f(m, t) f(m_2, t) dm_2 \quad . \end{aligned} \quad (3.2)$$

Eine allgemeine Lösung dieser Gleichung bei beliebig vorgegebenem $f(m, 0)$ und $\alpha(m)$ mit der üblichen Methode der LAPLACE-Transformation ist schwierig und führt zu unübersichtlichen Ergebnissen. Wir skizzieren hier nur den Weg:

Mit dem Ansatz

$$F(p, t) = \frac{K_0}{2} \int_0^\infty e^{-pm} f(m, t) dm \quad (3.3)$$

erhalten wir durch Multiplikation von (3.2) mit $\frac{1}{2} \cdot K_0 \cdot e^{-pm}$ und Integration über m die Gleichung

$$\frac{\partial F(p, t)}{\partial t} = A(p) + F^2(p, t) - 2 F(p, t) \cdot F(0, t) \quad . \quad (3.4)$$

Dabei ist

$$A(p) = \frac{K_0}{2} \int_0^\infty e^{-pm} \alpha(m) dm \quad .$$

Für $p = 0$ reduziert sich (3.4) auf

$$\frac{\partial F(0,t)}{\partial t} = A(0) - F^2(0,t)$$

mit der Lösung

$$F(0,t) = \sqrt{A(0)} \cdot \frac{F(0,0) + \sqrt{A(0)} \cdot \operatorname{tgh}(\sqrt{A(0)} t)}{\sqrt{A(0)} + F(0,0) \cdot \operatorname{tgh}(\sqrt{A(0)} t)}$$

bzw. wegen $A(0) = \frac{1}{2} \cdot K_0 \cdot \alpha$ und $F(0,0) = \frac{1}{2} \cdot K_0 n(0)$

$$F(0,t) = \sqrt{\frac{K_0 \alpha}{2}} \cdot \frac{n(0) + \sqrt{\frac{2\alpha}{K_0}} \cdot \operatorname{tgh}\left(\sqrt{\frac{K_0 \alpha}{2}} t\right)}{\sqrt{\frac{2\alpha}{K_0}} + n(0) \cdot \operatorname{tgh}\left(\sqrt{\frac{K_0 \alpha}{2}} t\right)} \quad (3.5)$$

Setzt man (3.5) in (3.4) ein, so hat man eine Differentialgleichung in $F(p,t)$, die es zu lösen gibt. Für $A(p) = 0$ ist die Lösung relativ einfach zu erhalten, denn dann reduziert sich (3.5) auf

$$F(0,t) = \frac{F(0,0)}{1 + F(0,0) \cdot t} = \frac{1}{\frac{2}{K_0 n(0)} + t} \quad (3.6)$$

Mit Produktion ($A(p) > 0$) gestaltet sich die Lösung von (3.4) ungleich schwieriger. Hat man jedoch $F(p,t)$ einmal gefunden, so folgt sofort die Lösung von (3.2) nach den Regeln der LAPLACE-Transformation zu

$$f(m,t) = \frac{2}{K_0} \cdot \frac{1}{2\pi i} \lim_{r \rightarrow \infty} \int_{s-ir}^{s+ir} e^{pt} F(p,t) dp \quad \left(s > 0 \text{ und } \begin{matrix} \text{hinreichend} \\ \text{groß} \end{matrix} \right) \quad (3.7)$$

Ohne den zeitlichen Verlauf von $f(m,t)$ zu erkennen, kann man jedoch bei Annahme von (3.1) eine Aussage über den zeitlichen Verlauf der Teilchengesamtkonzentration $n(t)$ machen.

Aus (2.13) folgt nämlich mit (3.1)

$$\bar{K}(t) = K_0 . \quad (3.8)$$

(2.14) lautet also in diesem Falle

$$\frac{dn}{dt} = \alpha - \frac{1}{2} K_0 n^2 . \quad (3.9)$$

Dies (ohne den Produktionsterm α) ist die bekannte, durch VON SMOLUCHOWSKI (1918) aufgestellte Koagulationsgleichung. Ihre Lösung ist

$$n(t) = \sqrt{\frac{2\alpha}{K_0}} \cdot \frac{n(0) + \sqrt{\frac{2\alpha}{K_0}} \cdot \operatorname{tgh}\left(\sqrt{\frac{K_0\alpha}{2}} t\right)}{\sqrt{\frac{2\alpha}{K_0}} + n(0) \cdot \operatorname{tgh}\left(\sqrt{\frac{K_0\alpha}{2}} t\right)} . \quad (3.10)$$

Wir diskutieren nun diese Lösung. Offenbar ist die Anfangsbedingung (für $t = 0$) erfüllt. Für kleine Zeiten ist

$$n(t) = \frac{n(0) + \alpha \cdot t}{1 + \frac{K_0 n(0)}{2} \cdot t} . \quad (3.11)$$

Die Konzentration wird daher je nach dem Verhältnis von α zu $n(0)$ zu- oder abnehmen. Für $t \rightarrow \infty$ wird schließlich

$$n(\infty) = \sqrt{\frac{2\alpha}{K_0}} , \quad (3.12)$$

also $\frac{dn}{dt} = 0$, in Übereinstimmung mit (3.9). Eine charakteristische Zeit für das Erreichen des stationären Werts $n(\infty)$ ist gegeben durch

$$\frac{n(\infty) - n(0)}{\tau} = \alpha - \frac{1}{2} K_0 n^2(0) .$$

Es folgt

$$\tau = \frac{n(\infty) - n(0)}{\alpha - \frac{1}{2} K_0 n^2(0)} = \frac{\sqrt{\frac{2\alpha}{K_0}} - n(0)}{\alpha - \frac{1}{2} K_0 n^2(0)} . \quad (3.13)$$

Wir betrachten anschließend zwei Sonderfälle:

1) $\alpha = 0$

Damit lautet die Lösung (3.10) mit

$$\tau_{(1)} = \frac{2}{K_0 n(0)}$$

$$n(t) = \frac{n(0)}{1 + t/\tau_{(1)}} \quad (3.14)$$

2) $n(0) = 0$

In diesem Falle lautet die Lösung (3.10) mit

$$\tau_{(2)} = \sqrt{\frac{2}{\alpha K_0}}$$

$$n(t) = \alpha \tau_{(2)} \operatorname{tgh}(t/\tau_{(2)}) = n(\infty) \operatorname{tgh}(t/\tau_{(2)}) \quad (3.15)$$

In den Figuren 1 und 2 ist der Verlauf von $n(t)$ für die beiden Sonderfälle dargestellt.

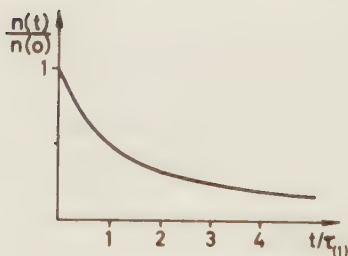


Fig. 1 ($\alpha = 0$)

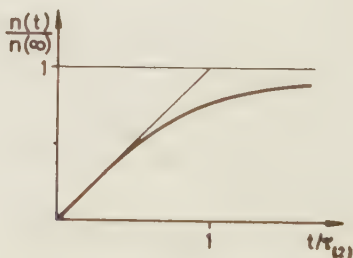


Fig. 2 ($n(0) = 0$)

Wir betrachten schließlich das zeitliche Verhalten der mittleren Aerosolteilchenmasse $\bar{m}(t)$. Nach (2.16) gilt

$$\bar{m}(t) = \frac{n(0) \bar{m}(0) + \dot{g} \cdot t}{n(t)} . \quad (3.16)$$

Für die beiden Sonderfälle erhält man also

$$\text{bei } \alpha = 0: \quad \bar{m}(t) = \bar{m}(0) \cdot \left(1 + \frac{t}{\tau_{(0)}}\right) \quad (3.17)$$

$$\text{bei } n(0) = 0: \quad \bar{m}(t) = \frac{\dot{g} t}{\alpha \tau_{(0)} \cdot \tanh(t/\tau_{(0)})} . \quad (3.18)$$

Die Anwendung des Ansatzes (3.1) für die Koagulationsfunktion beschränkt sich auf den Fall monodisperser Aerosole. Für nicht zu große Zeiten werden die auftretenden Teilchenmassen nur wenige Vielfache von der produzierten Masse betragen. Der Integrationsbereich in der Koagulationsgleichung umfaßt daher nur ein kleines Intervall um die produzierte Masse, für den Fall $\alpha(m) = \alpha \cdot \delta(m - m_0)$ also um die Masse m_0 . Wenn also die Koagulationsfunktion $K(m_1, m_2)$ nicht zu schnell oszilliert, so kann man in (2.12) sie durch $K(m_0, m_0)$ ersetzen und erhält

$$\frac{dn}{dt} = \alpha - \frac{1}{2} K(m_0, m_0) \cdot n^2 , \quad (3.19)$$

also wiederum (3.9).

Wie schon erwähnt, ist eine allgemeine Lösung der Koagulationsgleichung (2.11) für eine beliebige Koagulationsfunktion nicht gefunden worden. Man muß sich daher auf approximative Lösungen beschränken. Da die Lösung für einen konstanten Kern K_0 bekannt ist, liegt es z.B. nahe, zur Lösung von (2.11) für beliebigen Kern $K(m_1, m_2)$ die Methode der Störungsrechnung anzuwenden. Mit ihrer Hilfe gelingt es, die Koagu-

lationsgleichung zu linearisieren (PSHENAI-SEVERIN, 1954).

Unter den approximativen Verfahren zur Lösung von Integro-Differentialgleichungen hat insbesondere das Momentenverfahren Bedeutung erlangt. Diese Methode hat sich vor allem in der kinetischen Gastheorie zur Lösung der BOLTZMANN-Gleichung bewährt (GRAD, 1949) und soll hier auf die Koagulationsgleichung übertragen werden.

Entsprechend dem allgemeinen Verfahren bilden wir dazu die Momente der Massenverteilungsfunktion gemäß

$$M_i(t) = \int_0^{\infty} m^i f(m,t) dm, \quad i=0,1,2,\dots \quad (3.20)$$

Die ersten Momente sind wegen (1.1) und (1.2)

$$M_0 = n, \quad M_1 = n\bar{m}, \quad M_2 = n\bar{m}^2 \quad (3.21)$$

Die Momente $M_i(t)$ genügen einem Differentialgleichungssystem. Aus (2.18) folgt nämlich mit $h(m) = m^i$

$$\frac{dM_i(t)}{dt} = \alpha_i + \frac{1}{2} \iint_0^{\infty} K(m_1, m_2) \left[(m_1 + m_2)^i - m_1^i - m_2^i \right] f(m_1, t) f(m_2, t) dm_1 dm_2 \quad (3.22)$$

Dabei ist

$$\alpha_i = \int_0^{\infty} m^i \alpha(m) dm \quad (3.23)$$

Im weiteren Vorgehen beim Momentenverfahren muß man nun annehmen, daß die Massenverteilungsfunktion $f(m,t)$ quadratintegrabel ist, daß also

$$\int_0^{\infty} [f(m,t)]^2 dm \text{ existiert.}$$

Dann kann man $f(m, t)$ in eine Reihe entwickeln

$$f(m, t) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k(t) w(m) Y_k(m) \quad (3.24)$$

Dabei ist $\{Y_k(m)\}$ ein vollständiger Satz von Orthonormalpolynomen bezüglich der Gewichtsfunktion $w(m)$. Die $c_k(t)$ sind die Entwicklungskoeffizienten. Es gilt wegen

$$\int_0^{\infty} w(m) Y_k(m) Y_\ell(m) dm = \delta_{k\ell} \quad (3.25)$$

die Beziehung

$$c_k(t) = \int_0^{\infty} Y_k(m) f(m, t) dm \quad (3.26)$$

Da $Y_k(m)$ ein Polynom in m ist, wird $c_k(t)$ also eine Linearkombination der Momente $M_i(t)$. Geht man mit dem Ansatz (3.24) in (3.22) ein, so folgt

$$\frac{dM_i(t)}{dt} = \alpha_i + \sum_{k, \ell=0}^{\infty} I_{ik\ell} c_k(t) c_\ell(t) \quad (3.27)$$

mit

$$I_{ik\ell} = \frac{4}{2} \iint_0^{\infty} K(m_1, m_2) \left[(m_1 + m_2)^i - m_1^i - m_2^i \right] w(m_1) w(m_2) Y_k(m_1) Y_\ell(m_2) dm_1 dm_2 \quad (3.28)$$

Für vorgegebene Produktionsfunktion $\alpha(m)$ und Koagulationsfunktion $K(m_1, m_2)$ können die Integrale α_i und $I_{ik\ell}$ berechnet werden und sind damit bekannte Koeffizienten des Differentialgleichungssystems (3.27). Wegen (3.26) können die Entwicklungskoeffizienten $c_k(t)$ in (3.27) durch Linearkombinationen der Momente ersetzt werden. So wird (3.27) zu einem Satz von Differentialgleichungen erster Ordnung in den Momenten der Massenverteilungsfunktion. Dieser unendliche Satz kann endlich ge-

macht werden, wenn man $f(m,t)$ durch die ersten s Terme der Entwicklung (3.24) approximiert. Wegen der Orthogonalität sind dann alle $c_k(t)$ für $k > s$ gleich Null.

Die Konvergenz von (3.24) hängt sehr von der Gewichtsfunktion $w(m)$ ab. Rasche Konvergenz wird man immer dann erzielen, wenn die Gewichtsfunktion der unbekannten Verteilungsfunktion $f(m,t)$ nahe kommt. Es ist also wünschenswert, eine gute Approximation für $f(m,t)$ zu haben und diese dann als Gewichtsfunktion zu verwenden. Beispielsweise kann man als Gewichtsfunktion die exakte Lösung der Koagulationsgleichung mit konstanter Koagulationsfunktion wählen.

Wie man aus (3.27) entnimmt, hängen die Momente eng mit der Gestalt der Koagulationsfunktion zusammen. MARTYNOV et al. (1961) berechnen $M_0(t)$ für verschiedene Spezialfälle von

$$K(m_1, m_2) = a + b(m_1 + m_2) + c m_1 m_2$$

Sie geben an, daß diese Funktion die einzige ist, für welche die Änderung von $M_0(t)$ unabhängig von der Anfangsverteilung $f(m,0)$ ist und für welche das unendliche System der Gleichungen für die Momente entkoppelt werden kann. THOMPSON (1968) fand, daß für $a = b = 0$ $M_2(t)$ für eine endliche Zeit gegen unendlich strebt. Das zeigt an, daß eine Koagulationsfunktion von der Form $m_1 \cdot m_2$ physikalisch nicht sinnvoll ist, da der Koagulationsprozeß damit zu schnell abläuft. Tatsächlich wächst $K(m_1, m_2)$ langsamer mit m_1 und m_2 als $m_1 \cdot m_2$, wie in Kapitel II gezeigt wird.

Wir geben noch die ersten drei Gleichungen des Systems (3.27) für den Fall konstanter Koagulationsfunktion ($a = K_0$, $b = c = 0$) an. Es ist

$$\begin{aligned} \frac{dM_0}{dt} &= \alpha_0 - \frac{1}{2} K_0 M_0^2 \\ \frac{dM_1}{dt} &= \alpha_1 \\ \frac{dM_2}{dt} &= \alpha_2 + K_0 M_1^2 \end{aligned} \quad (3.29)$$

also

$$M_0(t) = \sqrt{\frac{2\alpha_0}{K_0}} \cdot \frac{M_0(0) + \sqrt{\frac{2\alpha_0}{K_0}} \cdot \operatorname{tgh}\left(\sqrt{\frac{K_0\alpha_0}{2}} t\right)}{\sqrt{\frac{2\alpha_0}{K_0}} + M_0(0) \cdot \operatorname{tgh}\left(\sqrt{\frac{K_0\alpha_0}{2}} t\right)} \quad (3.30)$$

$$M_1(t) = M_1(0) + \alpha_1 t$$

$$M_2(t) = M_2(0) + (\alpha_2 + K_0 M_1^2(0))t + K_0 M_1(0) \alpha_1 t^2 + \frac{1}{3} K_0 \alpha_1 t^3 .$$

Die ersten beiden Gleichungen entsprechen vollkommen (3.10) bzw. (2.16), wenn man die Bedeutung der Momente aus (3.21) entnimmt und $\alpha_0 = \alpha$ sowie $\alpha_1 = \dot{q}$ setzt.

In dieser Arbeit wird die Koagulationsgleichung (2.11) numerisch mit einem Computer gelöst. Das Verfahren ist einfach und beruht auf dem Prinzip des EULER-CAUCHYschen Polygonzugverfahrens zur Lösung von Differentialgleichungen erster Ordnung (siehe z.B. ZURMÜHL, 1963). Wir beschreiben es hier in einer allgemeinen, übersichtlichen Form.

Es sei eine Integro-Differentialgleichung von der allgemeinen Form

$$\frac{\partial f(m,t)}{\partial t} = I(f(m,t)) \quad (3.31)$$

gegeben, wobei I ein beliebiger Integraloperator. $f(m,t)$ sei zur Zeit $t = t_0$ bekannt. Dann bilden wir

$$\left. \frac{\partial f(m,t)}{\partial t} \right|_{t=t_0} = I(f(m,t_0))$$

und berechnen $f(m,t)$ zur Zeit $t = t_1 = t_0 + dt$ vermöge

$$f(m,t_1) = f(m,t_0) + \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{t=t_0} \cdot dt = f(m,t_0) + I(f(m,t_0)) \cdot dt \quad (3.32)$$

Damit wird der Prozeß fortsetzbar.

Es ist bekannt, daß das Polygonzugverfahren nur für kleine Werte von $t - t_0$ ein gutes Resultat liefert, da sich die Näherungslösung von der wahren Lösung in zunehmendem Maße mit t entfernt. Außerdem hängt die Güte des Resultats von der Wahl des Zeitschritts dt ab. Der Quadraturfehler ist von der Ordnung $(dt)^2$. Das Abwandern der Näherungslösung ist aber dann bedeutungslos, wenn die Funktion $f(m,t)$ schon in kurzer Zeit gegen einen stationären Wert strebt. Dies ist hier, wie es sich in Kapitel III zeigen wird, tatsächlich der Fall. Parallel durchgeführte Rechnungen mit dem wesentlich genaueren RUNGE-KUTTA-Verfahren führten dementsprechend zu denselben Ergebnissen.

Zur mathematischen Behandlung von (3.32) muß man ferner geeignete Stützstellen m_i im betrachteten Massenbereich wählen. Diese dürfen, um das physikalische Geschehen richtig wiederzugeben, nur so angeordnet sein, daß

$$m_{i+1} \leq 2 m_i \quad , \quad (3.33)$$

damit die Koagulation zweier Teilchen der Masse m_i auf die nächste Stützstelle m_{i+1} führt. Damit wird (3.31) zu einem Differentialgleichungssystem

$$\frac{\partial f(m_i, t)}{\partial t} = I_i(f(m_1, t), f(m_2, t), \dots) \quad (3.34)$$

und wir erhalten für $1 \leq i \leq N$

$$f(m_i, t_0) = f(m_i, t_0) + I_i(f(m_1, t), \dots, f(m_N, t_0)) \cdot dt \quad . \quad (3.35)$$

Die im Integraloperator auftretenden Integrationen wurden mit Hilfe der SIMPSON-Regel ausgeführt. Das Intervall (m_1, m_N) muß dabei so liegen, daß

$$f(m, t) \equiv 0 \quad \text{für} \quad \begin{cases} m < m_1 \\ m \geq m_n \end{cases} . \quad (3.36)$$

Damit ist das Wesen der numerischen Lösung beschrieben.

§ 4. Koagulationsgleichung für die Größenverteilungsfunktion

Wie schon erwähnt, beschreibt man ein Aerosol in der Meteorologie durch eine Größenverteilungsfunktion. Das zeitliche Verhalten dieser Funktion $f(r, t)$ wird von einer Koagulationsgleichung mit Produktionsterm entsprechend (2.6) bestimmt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(r, t)}{\partial t} &= \alpha(r) + \frac{1}{2} \iint_0^\infty W(r_1, r_2 | r) f(r_1, t) f(r_2, t) dr_1 dr_2 \\ &- \iint_0^\infty W(r, r_2 | r_3) f(r, t) f(r_2, t) dr_2 dr_3 . \end{aligned} \quad (4.1)$$

Dabei wurde die Koagulationswahrscheinlichkeit wie im § 2 wieder mit W bezeichnet. Wegen der Erhaltung des Gesamtvolumens bei der Koagulation ist $r_1^3 + r_2^3 = r_3^3$. Also schreibt sich die Koagulationswahrscheinlichkeit $W(r_1, r_2 | r_3)$ durch Abspaltung des Faktors $\delta(\sqrt[3]{r_1^3 + r_2^3} - r_3)$

$$W(r_1, r_2 | r_3) = K(r_1, r_2) \cdot \delta(\sqrt[3]{r_1^3 + r_2^3} - r_3) . \quad (4.2)$$

Damit lautet (4.1)

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(r, t)}{\partial t} &= \alpha(r) + \frac{1}{2} \iint_0^\infty K(r_1, r_2) \delta(\sqrt[3]{r_1^3 + r_2^3} - r) f(r_1, t) f(r_2, t) dr_1 dr_2 \\ &- \int_0^\infty K(r, r_2) f(r, t) f(r_2, t) dr_2 . \end{aligned} \quad (4.3)$$

Ferner gilt wie oben

$$K(r_1, r_2) \geq 0 \quad (4.4)$$

sowie

$$K(r_1, r_2) = K(r_2, r_1) \quad (4.5)$$

Die in (4.2) eingeführte Koagulationsfunktion $K(r_1, r_2)$, für die derselbe Buchstabe wie früher benutzt wird, nimmt den gleichen Wert an wie die Koagulationsfunktion $K(m_1, m_2)$ aus (2.10), wenn man die Argumente gemäß

$$m_i = \frac{4\pi}{3} r_i^3 \gamma \quad (4.6)$$

in Beziehung setzt. Wir schreiben daher später für beide Ausdrücke in eindeutiger Weise abkürzend K_{12} . In (4.6) ist γ die Dichte der Aerosolteilchen. Sie wird wie üblich gleich $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ angenommen.

Die Dimension von $\alpha(r)$ ist $\text{cm}^{-4} \text{s}^{-1}$, die von $W(r_1, r_2 | r_3)$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ und die von $K(r_1, r_2)$ wiederum $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$. Auch in (4.3) kann das Doppelintegral in ein einfaches übergeführt werden. Wir setzen dazu

$$x = \sqrt[3]{r_1^3 + r_2^3}$$

und erhalten wegen

$$dr_2 = \frac{x^2}{(\sqrt[3]{x^3 - r_1^3})^2} dx$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty K(r_1, r_2) \delta(\sqrt[3]{r_1^3 + r_2^3} - r) f(r_1, t) f(r_2, t) dr_1 dr_2 &= \\ &= \frac{1}{2} \int_{r_2=0}^\infty \int_{r_1=r_2}^\infty K(r_1, \sqrt[3]{x^3 - r_1^3}) \delta(x - r) f(r_1, t) f(\sqrt[3]{x^3 - r_1^3}, t) \frac{x^2}{(\sqrt[3]{x^3 - r_1^3})^2} dr_1 dx. \end{aligned}$$

Nun ist

$$\int_{r_1=r_2}^\infty K(r_1, \sqrt[3]{x^3 - r_1^3}) \frac{x^2}{(\sqrt[3]{x^3 - r_1^3})^2} f(\sqrt[3]{x^3 - r_1^3}, t) \delta(x - r) dx = \begin{cases} K(r_1, \sqrt[3]{r^3 - r_1^3}) \cdot \frac{r^2}{(\sqrt[3]{r^3 - r_1^3})^2} f(\sqrt[3]{r^3 - r_1^3}, t) & r_1 \leq r \\ 0 & r_1 > r \end{cases}$$

Also lautet (4.3) auch

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(r,t)}{\partial t} = & \alpha(r) + \frac{1}{2} \int_0^r K(r_1, \sqrt[3]{r^3 - r_1^3}) \cdot \frac{r^2}{(\sqrt[3]{r^3 - r_1^3})^2} f(r_1, t) f(\sqrt[3]{r^3 - r_1^3}, t) dr_1 \\ & - \int_0^\infty K(r, r_1) f(r, t) f(r_1, t) dr_1 \end{aligned} \quad (4.7)$$

Schließlich folgt auf Grund der Symmetrie von $K(r_1, r_2)$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int_0^r K(r_1, \sqrt[3]{r^3 - r_1^3}) \cdot \frac{r^2}{(\sqrt[3]{r^3 - r_1^3})^2} f(r_1, t) f(\sqrt[3]{r^3 - r_1^3}, t) dr_1 \\ = \int_0^{\sqrt[3]{2}} K(r_1, \sqrt[3]{r^3 - r_1^3}) \cdot \frac{r^2}{(\sqrt[3]{r^3 - r_1^3})^2} f(r_1, t) f(\sqrt[3]{r^3 - r_1^3}, t) dr_1 \end{aligned}$$

also

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(r,t)}{\partial t} = & \alpha(r) + \int_0^{\sqrt[3]{2}} K(r_1, \sqrt[3]{r^3 - r_1^3}) \cdot \frac{r^2}{(\sqrt[3]{r^3 - r_1^3})^2} f(r_1, t) f(\sqrt[3]{r^3 - r_1^3}, t) dr_1 \\ & - \int_0^\infty K(r, r_1) f(r, t) f(r_1, t) dr_1 \end{aligned} \quad (4.8)$$

Diese Form der Koagulationsgleichung (allerdings ohne Produktionsterm) findet man z.B. bei ZEBEL (1957). Sie wird auch in dieser Arbeit für die numerische Lösung herangezogen. Durch Integration über r erhält man aus (4.3) die Änderungsgleichung für die Teilchenkonzentration entsprechend (2.12)

$$\frac{dn(t)}{dt} = \alpha - \frac{1}{2} \iint_0^\infty K(r_1, r_2) f(r_1, t) f(r_2, t) dr_1 dr_2 \quad (4.9)$$

mit $\alpha = \int_0^\infty \alpha(r) dr$.

Für das Aerosolteilchengesamtvolumen (pro Volumeneinheit)

$$v(t) = \int_0^\infty \frac{4\pi}{3} r^3 f(r, t) dr \quad (4.10)$$

ergibt sich eine Änderungsgleichung entsprechend (2.15). Es gilt

$$\frac{dv(t)}{dt} = \int_0^{\infty} \frac{4\pi}{3} r^3 \alpha(r) dr .$$

Es sei

$$\dot{v} = \int_0^{\infty} \frac{4\pi}{3} r^3 \alpha(r) dr \quad (4.11)$$

das pro Zeit- und Volumeneinheit produzierte Aerosolteilchen-
volumen. Damit wird

$$\frac{dv(t)}{dt} = \dot{v} , \quad (4.12)$$

also

$$v(t) = v(0) + \dot{v} \cdot t . \quad (4.13)$$

$v(t)$ wächst also entsprechend der Produktion linear mit der
Zeit an.

$v(t)$ ist im übrigen dimensionslos. $\dot{v}$ hat die Dimension s^{-1} .

Kap. II: DIE KOAGULATIONSWAHRSCHEINLICHKEIT

§ 5. Die physikalische Bedeutung der Koagulationsfunktion

Die Koagulationsfunktion muß alle physikalischen Vorgänge beinhalten, welche zum Kontakt zweier Aerosolteilchen führen und als Folge dessen zur Koaleszenz. Aerosolteilchen können in Kontakt kommen, weil sie auf Grund ihrer BROWNSchen Bewegung im Gas aneinanderstoßen; dies führt zur thermischen Koagulation. Der BROWNSchen Bewegung überlagert kann eine Bewegung stattfinden, welche durch hydrodynamische, thermische, elektromagnetische und durch die Gravitation bedingte Kräfte verursacht wird. Die dadurch erzeugte Koagulationsrate kann die der thermischen Koagulation weit übersteigen. Man bezeichnet das als erzwungene Koagulation im Gegensatz zur thermischen, die spontan verläuft.

In dieser Arbeit beschränken wir uns auf den Fall des ruhenden Aerosols bei Abwesenheit äußerer Felder und betrachten daher nur die thermische Koagulation. Faktoren, welche die thermische Koagulation beeinflussen, sind der Stoßquerschnitt der Aerosolteilchen, ihre Beweglichkeit, die Stoßwirksamkeit (das ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Stoß auf Grund der thermischen Bewegung zum Kontakt, also zur Koaleszenz führt) und jeder Formfaktor, der die Stoßzahl beeinflusst.

Theorien der Koagulation gehen gewöhnlich von der Annahme sphärischer Aerosolteilchen aus. Daher treten in der Koagulationsfunktion Formfaktoren in der Regel nicht auf. Auch in dieser Arbeit soll von der Annahme kugelförmiger Aerosolteilchen Gebrauch gemacht werden.

Weiterhin muß eine Theorie der thermischen Koagulation Aussagen machen über zwei wesentlich verschiedene Prozesse: die Annäherung zweier Teilchen auf Grund der BROWNSchen Bewegung und den Prozeß der Koaleszenz. Die gegenseitige Annäherung wird

durch die bekannten Gesetze der BROWNSchen Bewegung beschrieben und kann daher quantitativ hinreichend genau untersucht werden, wenn man von der dabei notwendigen Bewältigung auftretender mathematischer Schwierigkeiten absieht. Dies gilt nicht für den Prozeß der Koaleszenz, der sehr kompliziert ist und nur unzureichend erforscht wurde. Daher kann die Stoßwirksamkeit (collision efficiency) auch nicht in erster Näherung berechnet, sondern nur experimentell bestimmt werden. Bei der thermischen Koagulation kann man jedoch leicht abschätzen, daß diese Wirksamkeit nahe bei eins liegen muß. Bildet man nämlich das Verhältnis der molekularen Bindungsenergie u zweier Kugeln im Kontakt zur kinetischen Energie kT ihrer thermischen Bewegung, so erhält man (FUCHS, 1964) für Teilchen mit einem Radius $r = 10^{-5}$ cm

$$\frac{u}{kT} = 10^2 \dots 10^3. \quad (5.1)$$

Die molekularen Kräfte überwiegen daher bei weitem die thermischen, so daß selbst vollkommen elastische Teilchen nicht in der Lage sind, nach erfolgter Berührung wieder auseinander zu brechen. Bei FUCHS findet man auch eine Fülle von Zitaten experimenteller Arbeiten zur Bestimmung der Stoßwirksamkeit. Diese Experimente zeigen, daß wenigstens für Teilchenradien $\leq 10^{-4}$ cm die Stoßwirksamkeit bei der thermischen Koagulation gleich eins ist. Soweit solche Beobachtungen mit einem normalen Ultramikroskop gemacht werden, weisen sie einen gewissen Grad an Unsicherheit auf wegen der experimentell bedingten unteren Begrenzung der Tiefenschärfe sowie wegen des Auflösungsvermögens.

Bei sehr großen Teilchen zumindest kann sich die Polsterwirkung des zwischen den sich nähernden Teilchen befindlichen Gases bemerkbar machen und so zu einer abstoßenden Kraft führen. Daraus resultiert eine Abnahme der Stoßwirksamkeit bei

großen Teilchen. Der Luftkissenwirkung schreiben es auch WILSON et al. (1967, 1969) zu, daß Teilchen mit einer Größe kleiner als 10^{-4} cm, deren Bewegung sie erstmals mit einem stereoskopischen Ultramikroskop beobachteten, sich zwar oft zu stoßen scheinen, aber stets wieder trennen. Sie geben an, daß ein solcher Polstereffekt, der für große Teilchen wohl bekannt ist, für kleine Teilchen anwachsen muß, da diese Teilchen ein noch größeres Verhältnis von Oberfläche zu Masse haben. Daher könnte die BROWNSche Bewegung allein niemals zu einer Koagulation führen, sondern müsse stets von anderen Kräften (z.B. elektrischen) begleitet werden. In der Tat ist aber für den Polstereffekt das Produkt aus Stoßquerschnitt und thermischer Geschwindigkeit der Aerosolteilchen entscheidend. Ersterer ist proportional zu r^2 , letztere zu $m^{-1/2}$, also $r^{-3/2}$. Das Produkt ist also proportional zu $r^{1/2}$, d.h. die Polsterwirkung nimmt mit abnehmendem Radius ebenfalls ab. Darauf weist auch DAVIES (1970) hin. Er stellt fest, daß die Aerosolteilchen dieselbe mittlere kinetische Energie besitzen wie die Gasmoleküle, also wegen ihrer vielfach größeren Masse eine entsprechend kleine mittlere thermische Geschwindigkeit. Die Gasmoleküle sind also niemals zwischen den Aerosolteilchen eingesperrt, wenn sich diese einander nähern. Eine Polsterwirkung ist daher bei kleinen Teilchen vollkommen vernachlässigbar. Daß WILSON keine Koagulation beobachtet, liegt vielleicht an seinen Meßbedingungen. Wie DAVIES schreibt, kann in einer Wolke von 10 - 20 000 Lichtpunkten das Verschwinden von 50 Punkten kaum festgestellt werden.

Wir wollen daher in dieser Arbeit annehmen, daß die Stoßwirksamkeit gleich eins ist, daß also jeder Stoß auf Grund der BROWNSchen Bewegung der Aerosolteilchen im Gas zum Kontakt und damit zur Koaleszenz führt. Dann kann man die Koagulationshäufigkeit gleich der Stoßhäufigkeit setzen. Diese wiederum hat man je nach Größe der betrachteten Aerosolteilchen aus gaskinetischen oder kontinuumsmechanischen Gesetzen abzuleiten.

Wir ersetzen also im folgenden die Koagulationsfunktion durch einen Ausdruck, welcher sich aus den so ermittelten Stoßzahlen ergibt. Die Stoßzahlen - für die beiden Grenzfälle der gaskinetischen und der kontinuumsmechanischen Behandlung - wollen wir nun berechnen.

§ 6. Stoßzahlen von Aerosolteilchen

Wir beginnen zunächst mit der gaskinetischen Stoßhäufigkeit und vermerken, daß diese nur anwendbar ist, wenn wir uns auf Volumina (und damit auf Aerosolteilchen) beschränken, deren Dimension klein im Vergleich zur mittleren freien Weglänge λ der Gasmoleküle ist. In diesem Grenzfall kann man das Aerosol als vielkomponentiges Gasgemisch auffassen. Da wir wegen der geringen Aerosolteilchenkonzentration annehmen dürfen, daß die relative Bewegung von Aerosolteilchen zweier Komponenten durch die übrigen nicht beeinflußt wird, ist die Anzahl der Stöße von Teilchen der Masse m_1 mit Teilchen der Masse m_2 pro Zeit- und Volumeneinheit gegeben durch den entsprechenden Ausdruck für ein zweikomponentiges Gas.

Die Häufigkeit pro Volumeneinheit für Stöße zweier Teilchen mit Massen m_1 und m_2 (mit entsprechenden Spielräumen für die Massen) muß dem Produkt $f(m_1, t) \cdot f(m_2, t) \cdot dm_1 dm_2$ proportional sein. Der Proportionalitätsfaktor - die Stoßwahrscheinlichkeit - errechnet sich wie folgt.

Es sei $g_1(\underline{c})$ die Geschwindigkeitsverteilungsfunktion der Teilchen mit der Masse m_1 . Für die Anzahl der Zusammenstöße der beiden Teilchensorten mit Massen m_1 und m_2 und Geschwindigkeiten $\underline{c}_1$ in $d\underline{c}_1$ und $\underline{c}_2$ in $d\underline{c}_2$ pro Zeiteinheit im Volumenelement $d\underline{r}$ ergibt sich (vgl. z.B. WALDMANN, 1958)

$$4\pi\sigma_{12} |\underline{c}_1 - \underline{c}_2| g_1(\underline{c}_1) g_2(\underline{c}_2) d\underline{c}_1 d\underline{c}_2 \cdot f(m_1, t) f(m_2, t) dm_1 dm_2 d\underline{r} \quad .$$

Dabei ist für starre Kugeln vom Radius r_1 und r_2 der differentielle Stoßquerschnitt σ_{12} gegeben durch

$$\sigma_{12} = \frac{(r_1 + r_2)^2}{4} \quad (6.1)$$

Nehmen wir thermisches Gleichgewicht an, also eine MAXWELLSche Geschwindigkeitsverteilung

$$g_i(\underline{c}) = \left(\frac{m_i}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{m_i \underline{c}^2}{2kT}\right) \quad (6.2)$$

(T ist hierbei die Gastemperatur), und integrieren die Stoßzahl über $\underline{c}_1$ und $\underline{c}_2$, so erhält man

$$4\pi\sigma_{12} \left(\frac{m_1}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{m_2}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \iint |\underline{c}_1 - \underline{c}_2| \cdot \exp\left(-\frac{m_1 \underline{c}_1^2 + m_2 \underline{c}_2^2}{2kT}\right) d\underline{c}_1 d\underline{c}_2 \int f(m_1, \underline{c}) f(m_2, \underline{c}) dm_1 dm_2 d\underline{r}$$

oder nach Ausführung der Integration

$$4\pi\sigma_{12} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_{12}}} \int f(m_1, \underline{c}) f(m_2, \underline{c}) dm_1 dm_2 d\underline{r}$$

Dabei ist

$$m_{12} = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (6.3)$$

Beziehen wir uns nun auf die Volumeneinheit, so folgt für die Stoßwahrscheinlichkeit

$$W_{\text{Stoß}}(m_1, m_2) = 4\pi\sigma_{12} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_{12}}} \quad (6.4)$$

Die mittlere thermische Geschwindigkeit eines Teilchens mit Masse m ist gegeben durch

$$v_{\text{th}}(m) = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (6.5)$$

Wir setzen

$$v_{th12} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_{12}}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)} = \sqrt{v_{th1}^2 + v_{th2}^2} \quad (6.6)$$

und erhalten für die Stoßwahrscheinlichkeit

$$W_{\text{Stoß}}(m_1, m_2) = \pi (r_1 + r_2)^2 \cdot \sqrt{v_{th1}^2 + v_{th2}^2} \quad (6.7)$$

Die Koagulationswahrscheinlichkeit ist gleich dem Produkt aus Stoßwahrscheinlichkeit, Stoßwirksamkeit und dem Ausdruck $\delta(m_1 + m_2 - m_3)$, der die Erhaltung der Gesamtmasse bei der Koagulation wiedergibt. Setzen wir die Stoßwirksamkeit gleich eins, so erhalten wir also im gaskinetischen Grenzfall für die Koagulationsfunktion den Ausdruck

$$K_{\text{kin}}(m_1, m_2) = \pi (r(m_1) + r(m_2))^2 \cdot \sqrt{v_{th}^2(m_1) + v_{th}^2(m_2)} \quad (6.8)$$

Er ist in der Tat symmetrisch in m_1 und m_2 sowie positiv definit.

Wir betrachten nun den anderen Grenzfall, daß die Bewegung der Aerosolteilchen im Gas durch die Gesetze der BROWNSchen Bewegung beschreibbar ist und vermerken, daß dieser Grenzfall nur für Aerosolteilchen gültig ist, welche hinreichend groß im Vergleich zur mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle sind. In diesem Fall bildet sich um jedes Aerosolteilchen, dessen Oberfläche ja für alle anderen eine absorbierende Fläche darstellt, ein Gradient in der Konzentration der anderen Teilchen aus, der seinerseits einen Diffusionsstrom dieser Teilchen auslöst. Dieser Diffusionsstrom resultiert also allein aus der BROWNSchen Bewegung der Teilchen.

Wir beschreiben den Vorgang durch folgendes Modell: Um ein (fixiertes) Aerosolteilchen der Masse m_1 sei zur Zeit $t = 0$ eine konstante Konzentration n_{O2} von Teilchen mit der Masse m_2 gegeben, die sich auf Grund ihrer BROWNSchen Bewegung relativ

zum Teilchen m_1 diesem sich nähern können. Eine Kugel­fläche vom Radius $r_1 + r_2$ um den Mittelpunkt der Masse m_1 bildet eine absorbierende Fläche für die nun punktförmig angenommenen Teilchen der Masse m_2 . Deren Konzentration wird daher durch die Stöße mit dem fixierten Teilchen wenigstens in dessen unmittelbarer Nachbarschaft im Laufe der Zeit abnehmen. Es stellt sich daher ein Konzentrationsgradient ein, d.h. n_2 wird eine Funktion von Ort und Zeit. Durch diesen Konzentrationsgradient wird ein Diffusionsstrom von Teilchen der Masse m_2 ausgelöst. Es gilt die Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial n_2(\underline{r}, t)}{\partial t} + \operatorname{div} \underline{j}_{12} = 0 \quad , \quad (6.9)$$

mit

$$\underline{j}_{12} = - D_{12} \operatorname{grad} n_2(\underline{r}, t) \quad (6.10)$$

als Diffusionsstromdichte von Teilchen der Masse m_2 in bezug auf das fixierte Teilchen der Masse m_1 . D_{12} ist der relative Diffusionskoeffizient, der die (relative) Verschiebung von Teilchen der Masse m_2 gegen Teilchen der Masse m_1 auf Grund der BROWNSchen Bewegung beschreibt. Wegen der Additivität der Verschiebungsquadrate der einzelnen Teilchen ist

$$D_{12} = D(m_1) + D(m_2) \quad , \quad (6.11)$$

wobei der Diffusionskoeffizient $D(m)$ die absolute Verschiebung eines Teilchens der Masse m im Gas beschreibt.

In einem Koordinatensystem, welches seinen Ursprung im Mittelpunkt der Masse m_1 hat, lautet (6.9) wegen der Kugelsymmetrie des Problems mit g als Abstand vom Mittelpunkt (für $g \geq r_1 + r_2$)

$$\frac{\partial n_2(g, t)}{\partial t} - D_{12} \frac{1}{g^2} \frac{\partial}{\partial g} \left(g^2 \frac{\partial n_2(g, t)}{\partial g} \right) = 0 \quad (6.12)$$

oder auch

$$\frac{\partial}{\partial t} (g n_2(g, t)) - D_{12} \frac{\partial^2}{\partial g^2} (g n_2(g, t)) = 0 \quad . \quad (6.13)$$

Rand- bzw. Anfangsbedingungen sind

$$\begin{aligned} n_2(r_1 + r_2, t) &= 0 \\ n_2(\infty, t) &= n_{02} \\ n_2(g, 0) &= n_{02} \end{aligned} \quad (6.14)$$

Die Lösung von (6.12), welche diese Bedingungen erfüllt, ist

$$n_2(g, t) = n_{02} \cdot \left\{ 1 - \frac{r_1 + r_2}{g} \cdot \left[1 - \Phi \left(\frac{g - (r_1 + r_2)}{2 \sqrt{D_{12} t}} \right) \right] \right\} \quad (6.15)$$

Dabei ist

$$\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-y^2) dy$$

eine Form des GAUSSschen Fehlerintegrals.

Wir diskutieren im folgenden die Lösung (6.15). Zunächst gilt im Limes $t \rightarrow \infty$, da $\Phi(0) = 0$, $n_2(g, t) \rightarrow n_2(g)$ mit

$$n_2(g) = n_{02} \cdot \left(1 - \frac{r_1 + r_2}{g} \right) \quad (6.16)$$

Dies ist also die Lösung der stationären Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial^2}{\partial g^2} (g n_2(g)) = 0 \quad (6.17)$$

Ferner konvergiert $n_2(g, t)$ mit wachsendem g sehr schnell gegen n_{02} , so daß bei Mittelung über ein genügend großes Volumen

$$\overline{n_2(g, t)} = n_{02}$$

zu allen Zeiten eine ortsunabhängige Funktion ist.

Der Diffusionsstrom auf das fixierte Teilchen hin beträgt durch die Kugelfläche im Abstand $g = \text{const.}$

$$\begin{aligned} J_{12}(g,t) &= -4\pi g^2 j_{g12} = 4\pi g^2 D_{12} \frac{\partial}{\partial g} n_2(g,t) \\ &= 4\pi D_{12} (r_1 + r_2) \left[1 - \phi\left(\frac{g - (r_1 + r_2)}{2\sqrt{D_{12}t}}\right) + \frac{g}{\sqrt{\pi D_{12}t}} \cdot \exp\left(-\frac{(g - (r_1 + r_2))^2}{4D_{12}t}\right) \right] \cdot n_{02} , \end{aligned}$$

durch die Kugelfläche im Abstand $g = r_1 + r_2$ also

$$J_{12}(r_1 + r_2, t) = 4\pi D_{12} (r_1 + r_2) \left[1 + \frac{r_1 + r_2}{\sqrt{\pi D_{12}t}} \right] n_{02} . \quad (6.18)$$

Dies ist also die Zahl der Teilchen mit Masse m_2 , welche auf Grund der BROWNSchen Bewegung durch Diffusion zur Zeit t pro Zeiteinheit mit dem fixierten Teilchen m_1 in Berührung kommen. Für

$$\frac{r_1 + r_2}{\sqrt{\pi D_{12}t}} \ll 1$$

ist also die Stoßzahl unabhängig von t durch den Ausdruck

$$J_{12}(r_1 + r_2) = 4\pi D_{12} (r_1 + r_2) n_{02} \quad (6.19)$$

gegeben. Der Kehrwert davon gibt die Zeit zwischen zwei aufeinander folgenden Stößen. Der Effekt des in (6.19) vernachlässigten Termes besteht darin, am Anfang des Prozesses diese Zeit zu verringern.

Wir übertragen nun das Ergebnis der Modellbetrachtung auf das Aerosol und ersetzen dazu $n_2(g)$ durch die schon erwähnte Paar-Verteilungsfunktion $f(m_2, t, g)$. Da nun $f(m_2, t) dm_2 = f(m_2, t, \infty) dm_2$ selbst eine Funktion der Zeit ist, wird ein solcher Übergang nur dann möglich sein, wenn die Variation von $f(m_2, t)$ mit der Zeit langsam erfolgt im Vergleich zur Einstellzeit des statio-

nären Zustandes (6.16). Dies ist aber, wie man leicht zeigen kann (siehe z.B. FUCHS, 1964), stets der Fall. Es gilt also entsprechend (6.16)

$$f(m_2, t, g) = f(m_2, t) \cdot \left(1 - \frac{r_1 + r_2}{g}\right) \quad (6.20)$$

und die Stoßrate von Teilchen der Masse m_2 in dm_2 mit einem Teilchen der Masse m_1 beträgt

$$4\pi D_{12} (r_1 + r_2) f(m_2, t) dm_2 \quad (6.21)$$

Beachtet man, daß im Volumenelement $d\underline{r}$ $f(m_1, t) dm_1 \cdot d\underline{r}$ Teilchen der Masse m_1 in dm_1 vorhanden sind, so erhält man für die Anzahl der Stöße der beiden Teilchensorten mit Massen m_1 und m_2 pro Zeiteinheit im Volumenelement $d\underline{r}$

$$4\pi D_{12} (r_1 + r_2) f(m_1, t) f(m_2, t) dm_1 dm_2 d\underline{r} \quad .$$

Die Stoßwahrscheinlichkeit ergibt sich daraus durch Abspaltung des Faktors $f(m_1, t) \cdot f(m_2, t) \cdot dm_1 dm_2$ und Bezugnahme auf das Einheitsvolumen zu

$$W_{\text{Stoß}}(m_1, m_2) = 4\pi D_{12} (r_1 + r_2) \quad (6.22)$$

Für die Koagulationsfunktion erhalten wir also in diesem Grenzfall wie oben den Ausdruck

$$K_{\text{diff}}(m_1, m_2) = 4\pi (D(m_1) + D(m_2)) (r(m_1) + r(m_2)) \quad (6.23)$$

Er ist wiederum symmetrisch in m_1 und m_2 und positiv definit.

§ 7. Die Beweglichkeit von Aerosolteilchen

In dem Ausdruck (6.23) für die Koagulationsfunktion $K(m_1, m_2)$ blieb die funktionale Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten $D(m)$ von der Teilchenmasse und den anderen Parametern, die den physikalischen Zustand des Aerosols beschreiben, offen. Dies soll nun diskutiert werden.

Zunächst gilt die EINSTEINSche Beziehung, die den Diffusionskoeffizienten D mit der Beweglichkeit B des Aerosolteilchens im Gas verknüpft:

$$D(m) = k T B(m) . \quad (7.1)$$

Die Dimension von D ist $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, die von B $\text{g}^{-1} \text{s}$.

Die Beweglichkeit ist für kugelförmige Teilchen experimentell bestimmt worden (KNUDSEN et al., 1911; MILLIKAN, 1923) zu

$$B(m) = \frac{1}{6\pi\eta r(m)} \left[1 + \frac{\lambda}{r(m)} \cdot \left(A + B e^{-C \cdot \frac{r(m)}{\lambda}} \right) \right] . \quad (7.2)$$

Dabei ist η die Viskosität des Gases und λ die mittlere freie Weglänge seiner Moleküle sowie

$$m = \frac{4\pi}{3} r^3 \gamma ,$$

wobei γ die Dichte der Aerosolteilchen (hier $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Zahlenwerte für Öltröpfchen in Luft bei 20°C und 760 mm Hg sind (FUCHS, 1964)

$$\eta = 183 \cdot 10^{-6} \text{ g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$$

$$\lambda = 0.653 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$$

$$A = 1.246$$

$$B = 0.42$$

$$C = 0.87 .$$

(7.2) gibt die Beweglichkeit von Aerosolteilchen für jeden Radius r . Für große Radien ($r \gg \lambda$) gilt die Näherung

$$B(r) = \frac{1}{6\pi\eta r} \quad , \quad (7.3)$$

die bekannte STOKES-Formel. Für kleine Teilchen ($r \ll \lambda$) ist dagegen

$$B(r) = \frac{(A+B) \cdot \lambda}{6\pi\eta r^2} \quad . \quad (7.4)$$

Dies ist zu vergleichen mit der von EPSEIN (1924) angegebenen Formel für die Beweglichkeit von Teilchen im Gas, welche klein gegen die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle sind:

$$B(r) = \frac{1}{\delta \cdot \frac{8}{3} n_g m_g v_{thg} r^2} \quad . \quad (7.5)$$

Hierbei sind m_g die Masse, v_{thg} die mittlere thermische Geschwindigkeit und n_g die Anzahldichte der Gasmoleküle. Ferner ist

$$\delta = 1 + \frac{\pi}{8} a \quad , \quad (7.6)$$

wobei a der Koeffizient der diffusen Reflexion (WALDMANN, 1959). Wegen

$$v_{thg} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_g}}$$

schreibt sich (7.5) auch

$$B(r) = \frac{1}{\delta \cdot \frac{8}{3} n_g \sqrt{2\pi m_g kT} \cdot r^2} \quad . \quad (7.7)$$

Mit der bekannten Formel für die Viskosität des Gases

$$\eta = \varphi n_g m_g v_{thg} \lambda \quad (7.8)$$

(φ ist hier ein numerischer Koeffizient) folgt aus (7.4) und (7.5)

$$A + B = \frac{9\varphi}{2\delta} . \quad (7.9)$$

Für $\varphi = 0.499$ (siehe z.B. KENNARD, 1938) und $\delta = 1 + \frac{\pi}{8} = 1.39$ (d.h. vollkommene Akkomodation) ist nach (7.9) $A + B = 1.62$, in guter Übereinstimmung mit den oben angegebenen von MILLIKAN (1923) experimentell gefundenen Werten für Öltröpfchen in Luft. Mit (7.2) lautet (7.1)

$$D(m) = \frac{kT}{6\pi\eta r(m)} \left[1 + \frac{\lambda}{r(m)} \left(A + B e^{-C \frac{r(m)}{\lambda}} \right) \right] . \quad (7.10)$$

Damit folgt aus (6.23)

$$K_{diff, 12} = \frac{2kT}{3\eta} \left\{ \frac{1}{r_1} \left[1 + \frac{\lambda}{r_1} \left(A + B e^{-C \frac{r_1}{\lambda}} \right) \right] + \frac{1}{r_2} \left[1 + \frac{\lambda}{r_2} \left(A + B e^{-C \frac{r_2}{\lambda}} \right) \right] \right\} \cdot (r_1 + r_2) . \quad (7.11)$$

Für ein monodisperses Aerosol ist $r_1 = r_2 = r$, also

$$K_{diff}(m, m) = \frac{8kT}{3\eta} \cdot \left[1 + \frac{\lambda}{r(m)} \left(A + B e^{-C \frac{r(m)}{\lambda}} \right) \right] \quad (7.12)$$

und für große Teilchen ($r \gg \lambda$)

$$K_{diff}(m, m) = K_0 \quad (7.13)$$

mit

$$K_0 = \frac{8kT}{3\eta} . \quad (7.14)$$

Bei großen Teilchen (Radien größer als 10^{-4} cm) wird also die Koagulationsfunktion vom Radius unabhängig. K_0 heißt in diesem Zusammenhang Koagulationskonstante. Für Luft bei 20°C und 760 mm Hg ist

$$K_0 = 5.94 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}.$$

Diesen Wert von K_0 benutzt VON SMOLUCHOWSKI (1918) für seine Koagulationsgleichung (3.9).

Mit (7.14) lautet (7.11)

$$K_{diff, 12} = \frac{K_0}{4} \left\{ \frac{1}{r_1} \left[1 + \frac{\lambda}{r_1} (A + B e^{-C \frac{r_1}{\lambda}}) \right] + \frac{1}{r_2} \left[1 + \frac{\lambda}{r_2} (A + B e^{-C \frac{r_2}{\lambda}}) \right] \right\} \cdot (r_1 + r_2). \quad (7.15)$$

Gegen die Anwendbarkeit der Formel (7.2) für die Beweglichkeit auf die BROWNSche Bewegung von Aerosolteilchen sind Bedenken erhoben worden. CHRISTOV (1957) zeigt, daß die EPSTEINsche Formel (7.5) bei Beschränkung auf die BROWNSche Bewegung von Aerosolteilchen in verdünntem Gas nicht nur für $r \ll \lambda$, sondern auch für $r \gg \lambda$ gilt, d.h. für alle Werte von r . Daraus resultiert gegenüber (7.2) jedenfalls für $r \gtrsim \lambda$ eine Abweichung. Die STOKES-Formel würde danach bei der BROWNSchen Bewegung von Aerosolteilchen im verdünnten Gas bei großen Teilchen nicht gelten. Die wirkliche Reibung wäre um den Faktor $\frac{r}{\lambda}$ größer als der STOKESsche Wert.

CHRISTOV begründet dieses Ergebnis damit, daß man bei der Ableitung der STOKES-Formel eine äußere Kraft annimmt, welcher das Teilchen unterworfen wird. Das Teilchen besitzt also eine makroskopische Geschwindigkeit. Demzufolge entsteht nach den Gesetzen der Aerodynamik eine Mitführung der benachbarten Moleküle, so daß die mittlere Geschwindigkeit der Gasmoleküle in der Nähe des Teilchens von Null verschieden ist. Bei der BROWNSchen Bewegung wirkt keine äußere Kraft. Wegen der gerin-

gen thermischen Geschwindigkeit erfolgt keine Mitführung des umgebenden Gases, die mittlere Geschwindigkeit der Gasmoleküle in der Nähe des Teilchens ist wie auch in größerem Abstand gleich Null. Dies erklärt die Erhöhung des Reibungskoeffizienten. Beim Übergang zum dichten Gas (bzw. zur Flüssigkeit) geht der von CHRISTOV gefundene Wert für B in den STOKES-Wert über, der für Flüssigkeiten experimentell gut bestätigt ist. Dagegen liegen Messungen der Beweglichkeit bzw. des Diffusionskoeffizienten von großen Teilchen bei der BROWNSchen Bewegung im verdünnten Gas meines Wissens nicht vor. Also ist eine experimentelle Bestätigung der CHRISTOVschen Überlegungen nicht erbracht.

Indirekt können jedoch Koagulationsmessungen bei monodispersen Aerosolen Aufschluß geben. Die durch VON SMOLUCHOWSKI (1918) aufgestellte Koagulationsgleichung (3.9) hat sich gerade für große Teilchen immer wieder im Experiment bestätigt (vgl. z.B. WHYTELAW-GRAY et al., 1932). Die dabei gemessenen Koagulationskonstanten sind stets größer oder gleich dem Wert (7.14), entsprechend der Formel (7.12). Geht man dagegen auch bei großen Teilchen vom EPSTEINschen Wert (7.5) bzw. (7.4) für die Beweglichkeit aus, so folgt

$$D(m) = \frac{kT}{8 \cdot \frac{4\pi}{3} n_g m_g v_{thg} r(m)} = \frac{1}{8} \cdot \frac{3}{32} \frac{v_{thg}}{n_g r(m)} \quad (7.16)$$

also aus (6.23) für ein monodisperses Aerosol

$$K_{d,g}(m,m) = 16\pi r(m) D(m) = \frac{1}{8} \cdot \frac{3\pi}{2} \frac{v_{thg}}{n_g r(m)} \quad (7.17)$$

Führt man in diese Formel die Viskosität des Gases (7.8) ein und beachtet (7.9), so erhält man mit (7.14) auch

$$K_{d,g}(m,m) = K_0 \cdot \frac{(A+B)\lambda}{r(m)} \quad (7.18)$$

Danach würde die Koagulationsfunktion bei sehr großen Teilchen verschwinden, im Widerspruch zu den oben erwähnten Messungen. In dieser Arbeit betrachten wir das Verhalten von Kondensationsaerosolen. Der Größenbereich dieser Aerosole beschränkt sich auf Radien $\leq 10^{-5}$ cm. Da in diesem Bereich die beiden Ansätze (7.2) und (7.5) für die Beweglichkeit in guter Näherung gleich sind, ist unsere Rechnung unabhängig von der Wahl des Ansatzes für $B(m)$. Wir benutzen daher fortan die Formel von KNUDSEN.

§ 8. Die FUCHSsche Korrektur

Wir haben bisher die Stoßzahlen der Aerosolteilchen angegeben, welche in den Grenzfällen der gaskinetischen bzw. der kontinuumsmechanischen Behandlung Gültigkeit besitzen. Dabei wurde darauf hingewiesen, daß die gaskinetische Stoßzahl nur bei Beschränkung auf Volumina gültig ist, deren lineare Ausdehnung klein ist gegen die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle, also in der Regel nur in der unmittelbaren Umgebung eines Aerosolteilchens. In diesem Raumgebiet wird die Annäherung der Teilchen auf Grund ihrer thermischen Bewegung durch die Gesetze der kinetischen Gastheorie beschrieben. In hinreichender Entfernung vom betrachteten Aerosolteilchen sind dagegen die Teilchen den Gesetzen der BROWNschen Bewegung unterworfen, ihre Annäherung erfolgt durch Diffusion in einem Konzentrationsgefälle.

Entsprechend dem Vorgehen von FUCHS (1934, 1964) legt man daher um das betrachtete Teilchen der Masse m_1 , das gegenüber Teilchen der Masse m_2 eine absorbierende Kugelfläche vom Radius $r_1 + r_2$ aufweist, eine konzentrische Kugel vom Radius r_{12} ($r_{12} \gg r_1 + r_2$) und fordert, daß außerhalb dieser Grenz-

kugel der Aerosolteilchenstrom durch Lösung der Diffusionsgleichung bestimmbar ist, innerhalb der Grenzkugel dagegen sich die Teilchen mit thermischer Geschwindigkeit ohne Stöße mit den Gasmolekülen frei bewegen. Über die Größe von r_{12} machen wir vorerst keine Aussagen.

Wir betrachten zunächst das Raumgebiet außerhalb der Grenzkugel um ein Teilchen der Masse m_1 , beschreiben den Diffusionsvorgang von Teilchen der Masse m_2 an diese Grenzkugel mit dem oben benutzten Modell und beschränken uns dabei gleich auf den stationären Fall. Mit den Randbedingungen

$$n_2(r_{12}) = n_2' \quad (8.1)$$

$$n_2(\infty) = n_{02}$$

lautet die Lösung der stationären Diffusionsgleichung (6.17) für $g \geq r_{12}$

$$n_2(g) = n_{02} \cdot \left[1 - \frac{r_{12}}{g} \cdot \left(1 - \frac{n_2'}{n_{02}} \right) \right] \quad (8.2)$$

Dabei ist n_2' zunächst noch unbekannt. Der Diffusionsstrom auf die Grenzkugel hin beträgt durch die Kugelfläche im Abstand $g = \text{const}$

$$J_{n_2}(g) = -4\pi g^2 j_{g,n_2} = 4\pi g^2 D_{n_2} \frac{\partial n_2(g)}{\partial g} = 4\pi D_{n_2} r_{12} (n_{02} - n_2') ,$$

durch die Kugelfläche im Abstand $g = r_{12}$ also ebenfalls

$$J_{n_2}(r_{12}) = 4\pi D_{n_2} r_{12} (n_{02} - n_2') \quad (8.3)$$

Wir übertragen das Ergebnis wieder auf das Aerosol und erhalten mit $f(m_2, t, r_{12}) = f'(m_2, t)$ entsprechend (8.2) und (8.3)

$$f(m_2, t, g) = f(m_2, t) \cdot \left[1 - \frac{r_{12}}{g} \cdot \left(1 - \frac{f'(m_2, t)}{f(m_2, t)} \right) \right] \quad (8.4)$$

bzw. für die Stoßrate

$$J_n(r_n) = 4\pi D_{12} r_n \left(f(m_2, t) - f'(m_2, t) \right) dm_2 \quad (8.5)$$

Die hierin noch unbekannte Größe $f'(m_2, t)$ bestimmt sich aus der Forderung, daß der auf die Fläche $g = r_{12}$ auftreffende Diffusionsstrom gleich der Stoßzahl sein muß, mit welcher die innerhalb der Grenzkugel sich frei bewegenden Teilchen das fixierte Teilchen der Masse m_1 treffen, damit keine Anhäufung innerhalb der Grenzkugel stattfindet.

Der Teilchenstrom von außen nach innen durch die Grenzkugel beträgt für Teilchen der Masse m_2 nach den Gesetzen der kinetischen Gastheorie (vgl. (6.7))

$$\pi r_n^2 \sqrt{v_{th1}^2 + v_{th2}^2} \cdot f'(m_2, t) dm_2 \quad (8.6)$$

Man kann nun leicht zeigen, daß der Bruchteil der von einem Flächenelement der Grenzkugel nach innen fliegenden Teilchen (für die jede Richtung gleich wahrscheinlich ist), der die absorbierende Fläche erreicht, gegeben ist durch

$$\alpha_n = \left(\frac{r_1 + r_2}{r_{12}} \right)^2 \quad (8.7)$$

Dazu berechnet man den Strom von Teilchen der Masse m_2 durch das Flächenelement df der Grenzkugel mit Hilfe der Geschwindigkeitsverteilungsfunktion $g_2(\underline{c})$ und integriert unter Annahme einer MAXWELL-Verteilung über einen Raumwinkel, der durch den Öffnungswinkel β_0 mit

$$\sin \beta_0 = \frac{r_1 + r_2}{r_{12}} \quad (8.8)$$

gegeben ist (vgl. dazu Figur 3).

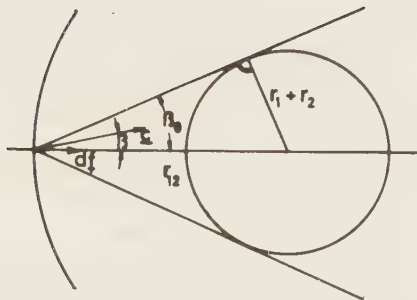


Fig. 3

Nur die Teilchen, deren Geschwindigkeitsvektor $\underline{c}$ in diesen Raumwinkel zeigt, treffen auf die absorbierende Fläche. Man erhält mit $\underline{c} \cdot \underline{df} = c \, df \cos \beta$

$$\begin{aligned} dJ &= \int_{\beta_0} \underline{c} \cdot \underline{df} \, g_2(\underline{c}) \, d\underline{c} \, f(m_2, t) \, dm_2 = df \cdot \frac{v_{th2}}{4} \int_0^{\beta_0} 2 \sin \beta \cos \beta \, d\beta \, f(m_2, t) \, dm_2 \\ &= df \cdot \frac{v_{th2}}{4} \sin^2 \beta_0 \, f(m_2, t) \, dm_2 . \end{aligned}$$

Integration über die Fläche der Grenzkugel liefert für den von der Grenzkugel ausgehenden Teilchenstrom der die absorbierende Fläche erreicht

$$J(\beta_0) = \pi r_{a2}^2 v_{th2} \sin^2 \beta_0 \, f(m_2, t) \, dm_2 . \quad (8.9)$$

Den gesamten nach innen gehenden Strom erhält man, indem man in (8.9) β_0 durch $\frac{\pi}{2}$ ersetzt. Für den Bruchteil des Gesamtstroms, der die absorbierende Fläche erreicht, folgt damit

$$\frac{J(\beta_0)}{J(\frac{\pi}{2})} = \sin^2 \beta_0 = \left(\frac{r_1 + r_2}{r_{a2}} \right)^2 ,$$

womit (8.7) bewiesen ist. Das Ergebnis ist unabhängig davon, daß wir bei der Ableitung von einer ruhenden absorbierenden Fläche ausgingen.

Der auf die absorbierende Fläche treffende Teilchenstrom ist also für Teilchen der Masse m_2 in dm_2 gegeben durch

$$\begin{aligned} J_{12}(r_1+r_2) &= \alpha_{12} \cdot \pi r_{12}^2 v_{th12} \int'(m_2, t) dm_2 \\ &= \pi (r_1+r_2)^2 v_{th12} \int'(m_2, t) dm_2 . \end{aligned} \quad (8.10)$$

Unter stationären Bedingungen muß nach dem oben gesagten

$$J_{12}(r_{12}) = J_{12}(r_1+r_2) \quad (8.11)$$

sein. Es folgt durch Gleichsetzen von (8.5) und (8.10) für die bisher unbekannte Größe $f'(m_2, t)$

$$f'(m_2, t) = \frac{1}{1 + \frac{(r_1+r_2)^2 \cdot v_{th12}}{4 r_{12} D_{12}}} \cdot f(m_2, t) . \quad (8.12)$$

Damit folgt für die Stoßrate von Teilchen der Masse m_2 in dm_2 mit einem Teilchen der Masse m_1

$$J_{12}(r_1+r_2) = \frac{\pi (r_1+r_2)^2 v_{th12} \cdot 4 \pi r_{12} D_{12}}{\pi (r_1+r_2)^2 v_{th12} + 4 \pi r_{12} D_{12}} \cdot f(m_2, t) dm_2 . \quad (8.13)$$

Dieses Ergebnis ist mit (6.21) zu vergleichen. Für die Stoßwahrscheinlichkeit erhält man daraus entsprechend dem Übergang zu (6.22)

$$W_{\text{Stoß } 12} = \frac{\pi (r_1+r_2)^2 \cdot v_{th12} \cdot 4 \pi r_{12} D_{12}}{\pi (r_1+r_2)^2 \cdot v_{th12} + 4 \pi r_{12} D_{12}} \quad (8.14)$$

und für die Koagulationsfunktion entsprechend

$$K_{12} = \frac{\pi (r_1 + r_2)^2 v_{th12} \cdot 4\pi r_{12} D_{12}}{\pi (r_1 + r_2)^2 v_{th12} + 4\pi r_{12} D_{12}} \quad (8.15)$$

Um diesen Ausdruck mit (6.23) zu vergleichen, schreiben wir

$$K_{12} = 4\pi D_{12} (r_1 + r_2) \cdot \beta_{12} \quad (8.16)$$

und erhalten für den FUCHSschen Korrekturfaktor β_{12}

$$\beta_{12} = \frac{1}{\frac{r_1 + r_2}{r_{12}} + \frac{4 D_{12}}{(r_1 + r_2) v_{th12}}} \quad (8.17)$$

in Übereinstimmung mit FUCHS (1964).

Schwierigkeiten bereitet die richtige Wahl der Größe r_{12} . FUCHS (1964) bestimmt r_{12} durch die Forderung, daß r_{12} gleich dem mittleren Abstand vom Mittelpunkt der Masse m_1 sein möge, den die von einem Flächenelement der absorbierenden Fläche wegfliegenden Teilchen der Masse m_2 nach Zurücklegung einer ihrer scheinbaren freien Weglänge l_{B2} entsprechenden Strecke haben. Es ist (siehe Figur 4)

$$OA_2(\beta) = \sqrt{(r_1 + r_2)^2 + l_{B2}^2 + 2(r_1 + r_2)l_{B2} \cos \beta} \quad .$$

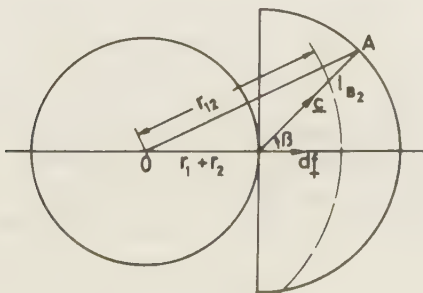


Fig. 4

FUCHS nimmt jede Richtung gleichwahrscheinlich an und bildet demnach das Mittel $\overline{OA}_2$ gemäß der Mittelung über die Oberfläche der Halbkugel:

$$\overline{OA}_2 = \int_0^{\pi_2} OA_2(\beta) \sin\beta \, d\beta \quad .$$

Er erhält so

$$\overline{OA}_2 = \frac{(r_1 + r_2 + l_{B2})^3 - (r_1 + r_2)^2 + l_{B2}^2)^{3/2}}{3 (r_1 + r_2) l_{B2}} \quad (8.18)$$

mit den Grenzfällen

$$\overline{OA}_2 = \begin{cases} l_{B2} & l_{B2} \gg r_1 + r_2 \\ r_1 + r_2 + \frac{1}{2} l_{B2} & l_{B2} \ll r_1 + r_2 \end{cases} \quad .$$

(8.18) gilt für den Fall einer ruhenden absorbierenden Fläche. Die Bewegung des Teilchens m_1 berücksichtigt FUCHS, in dem er schließlich setzt

$$r_{12} = \sqrt{(\overline{OA}_1)^2 + (\overline{OA}_2)^2} \quad . \quad (8.19)$$

Die Richtigkeit dieses Ansatzes wird von STOREBØ et al. (1970) bestritten. Er ersetzt lediglich in (8.18) l_{B2} durch $l_{B12} = \sqrt{l_{B1}^2 + l_{B2}^2}$ und erhält

$$r_{12} = \overline{OA}_{12} \quad . \quad (8.20)$$

Die von FUCHS vorgenommene Mitteilung entspricht nicht den physikalischen Gegebenheiten. Zwar ist für jedes einzelne Teilchen der Masse m_2 jede Richtung gleichwahrscheinlich, der Strom der Teilchen in jede Richtung hängt aber noch vom Win-

kel zwischen dem Vektor $\underline{df}$ und der Richtung von $\underline{c}$ ab. Die Wahrscheinlichkeit einer Flugrichtung ist also noch mit dem Bruchteil des Gesamtstroms in die Halbkugel zu multiplizieren, der in diese Richtung geht.

Die Mitteilung muß daher richtig lauten

$$\overline{OA_2} = \int_0^{\pi/2} OA_2(\beta) \cdot 2 \sin \beta \cos \beta \, d\beta \quad .$$

Man erhält damit

$$\overline{OA_2} = \frac{\frac{4}{5}(\tau_1 + \tau_2 + l_{B2})^5 - \frac{4}{3}(\tau_1 + \tau_2 + l_{B2})^3((\tau_1 + \tau_2)^2 + l_{B2}^2) + \frac{2}{15}((\tau_1 + \tau_2)^2 + l_{B2}^2)^{\frac{5}{2}}}{(\tau_1 + \tau_2)^2 \cdot l_{B2}^2} \quad (8.21)$$

mit den Grenzfällen

$$\overline{OA_2} = \begin{cases} l_{B2} & l_{B2} \gg \tau_1 + \tau_2 \\ \tau_1 + \tau_2 + \frac{2}{3} l_{B2} & l_{B2} \ll \tau_1 + \tau_2 \end{cases} \quad .$$

Diese Mitteilung wird von WRIGHT (1960) erstmals benutzt und von vielen Autoren für die Berechnung der Anlagerungskoeffizienten von Ionen an Aerosolteilchen **gebraucht** (vgl. z.B. BAUST, 1967, und auch FUCHS, 1963). Andere Autoren verwenden wiederum das FUCHSsche Mittel (8.18), so z.B. BRICARD (1962), MOHNEN (1966, 1969b), PORSTENDÖRFER (1968) und STOREBØ (1970). Wieder andere Autoren setzen einfach

$$\tau_{12} = \tau_1 + \tau_2 + \epsilon \cdot l_{B2} \quad (8.22)$$

mit $0 \leq \epsilon \leq 1$, so z.B. ARENDT et al. (1926), LASSEN et al. (1960), NATANSON (1960) und ZEBEL (1966).

Schließlich bleibt noch die Größe von $l_B(m)$ anzugeben. Nach VON SMOLUCHOWSKI (1906) bestimmt sich l_B aus der Bewegungsgleichung für ein Aerosolteilchen der Masse m zu

$$l_B(m) = \tau(m) \cdot v_{th}(m) \quad . \quad (8.23)$$

Dabei ist $\tau = m \cdot B(m)$ die Relaxationszeit der Bewegung. Es folgt mit (6.5)

$$l_B(m) = m B v_{th} = \frac{g}{\pi} \frac{D(m)}{v_{th}(m)} . \quad (8.24)$$

Man kann auch statt der scheinbaren freien Weglänge l_B die um vieles kleinere wirkliche mittlere Weglänge l wählen. Es gilt

$$l(m) = \tau_g v_{th}(m) , \quad (8.25)$$

wobei τ_g^{-1} die Stoßfrequenz der Gasmoleküle mit dem Teilchen ist, also

$$\tau_g^{-1} = \pi r^2 n_g v_{thg} . \quad (8.26)$$

und mit (7.2) und (7.8)

$$\frac{l}{l_B} = \frac{\tau_g}{\tau} = \frac{1}{\pi n_g v_{thg}} \cdot \frac{1}{r^2 m B} \sim \begin{cases} \frac{m_g}{m} & \tau \ll \lambda \\ \frac{m_g}{m} \cdot \frac{\lambda}{r} & \tau \gg \lambda \end{cases} .$$

Zahlenwerte für $l_B(m)$ sind bei FUCHS (1964) angegeben. Sie variieren im Bereich der Kondensationsaerosole zwischen $6.6 \cdot 10^{-6}$ cm für $r = 10^{-7}$ cm und $1.1 \cdot 10^{-6}$ cm für $r = 10^{-5}$ cm, sind also vom Radius der Teilchen relativ unabhängig, der Größe nach aber durchaus mit ihm vergleichbar. Dagegen erhält man für $l(m)$ Werte, die für jeden Radius $r \geq 10^{-7}$ cm kleiner als r sind. Ersetzt man also in (8.21) l_{B2} durch l_2 und beachtet, daß $l_2 \ll r_1 + r_2$, so erhält man in guter Näherung

$$\tau_{12} = \tau_1 + \tau_2 + \frac{2}{3} l_{12} . \quad (8.27)$$

Schließlich kann man noch l_{12} gegen $r_1 + r_2$ gänzlich vernachlässigen. Damit wird

$$r_{12} = r_1 + r_2 \quad . \quad (8.28)$$

Diesen Wert für r_{12} benutzt ZEBEL (1966). Auch in dieser Arbeit soll davon Gebrauch gemacht werden. Es wird sich zeigen, daß sich dadurch ergebende Abweichungen der Koagulationsfunktion gegenüber der mit dem FUCHSschen Ausdruck (8.18) errechneten trotz des großen Unterschieds von l_B und l unter 20 % liegen.⁺⁾ Da die FUCHSsche Korrektur ohnehin die wirklichen Verhältnisse nur qualitativ beschreibt, ist eine solche Abweichung durchaus tragbar.

Mit (8.28) folgt aus (8.15)

$$K_{12} = \frac{4\pi (r_1 + r_2)^2 v_{th,12} D_{12}}{(r_1 + r_2) v_{th,12} + 4 D_{12}} \quad . \quad (8.29)$$

Der FUCHSsche Korrekturfaktor lautet jetzt

$$\beta_{12} = \frac{1}{1 + \frac{4 D_{12}}{(r_1 + r_2) v_{th,12}}} \quad , \quad (8.30)$$

in Übereinstimmung mit ZEBEL (1966).

Benutzen wir die Ausdrücke (6.8) und (6.23) für die Koagulationsfunktion in den beiden Grenzfällen, so lautet (8.29) auch

$$\frac{1}{K(m_1, m_2)} = \frac{1}{K_{kin}(m_1, m_2)} + \frac{1}{K_{diff}(m_1, m_2)} \quad . \quad (8.31)$$

Nach dieser Formel wird in der vorliegenden Arbeit die Koagulationsfunktion $K(m_1, m_2)$ bzw. $K(r_1, r_2)$ berechnet. Zahlenwerte

⁺⁾ Dies liegt daran, daß sich die Größe von r_{12} auf die Koagulationsfunktion nur im Übergangsgebiet des Größenspektrums auswirkt.

r_1 (cm)	r_2 (cm)		$K(r_1, r_2) \cdot 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$					$K(r_1, r_2) \cdot 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$					$K(r_1, r_2) \cdot 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$				
	1	2 $\cdot 10^{-7}$	5	1	2 $\cdot 10^{-6}$	5	1	2 $\cdot 10^{-5}$	5	1	2 $\cdot 10^{-4}$	5	1	2 $\cdot 10^{-3}$	5	1	2 $\cdot 10^{-2}$
$1 \cdot 10^{-7}$	8.7																
$2 \cdot 10^{-7}$	$1.5 \cdot 10^1$	$1.2 \cdot 10^1$															
$5 \cdot 10^{-7}$	$5.3 \cdot 10^1$	$2.6 \cdot 10^1$	$1.7 \cdot 10^1$														
$1 \cdot 10^{-6}$	$1.7 \cdot 10^2$	$6.9 \cdot 10^1$		$2.0 \cdot 10^1$													
$2 \cdot 10^{-6}$	$5.7 \cdot 10^2$	$2.1 \cdot 10^2$	$5.9 \cdot 10^1$	$2.7 \cdot 10^1$	$1.9 \cdot 10^1$												
$5 \cdot 10^{-6}$	$2.7 \cdot 10^3$	$8.8 \cdot 10^2$	$2.0 \cdot 10^2$	$6.7 \cdot 10^1$	$2.6 \cdot 10^1$	$1.4 \cdot 10^1$											
$1 \cdot 10^{-5}$	$8.1 \cdot 10^3$	$2.4 \cdot 10^3$	$4.8 \cdot 10^2$	$1.5 \cdot 10^2$	$4.7 \cdot 10^1$	$1.5 \cdot 10^1$	9.9										
$2 \cdot 10^{-5}$	$2.2 \cdot 10^4$	$6.0 \cdot 10^3$	$1.1 \cdot 10^3$	$3.1 \cdot 10^2$	$9.1 \cdot 10^1$	$2.2 \cdot 10^1$	$1.1 \cdot 10^1$	7.9									
$5 \cdot 10^{-5}$	$6.7 \cdot 10^4$	$1.8 \cdot 10^4$	$3.1 \cdot 10^3$	$8.2 \cdot 10^2$	$2.3 \cdot 10^2$	$4.8 \cdot 10^1$	$1.8 \cdot 10^1$	9.4	6.7								
$1 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^5$	$3.8 \cdot 10^4$	$6.4 \cdot 10^3$	$1.7 \cdot 10^3$	$4.5 \cdot 10^2$	$9.1 \cdot 10^1$	$3.2 \cdot 10^1$	$1.4 \cdot 10^1$	7.4								
$2 \cdot 10^{-4}$	$3.1 \cdot 10^5$	$7.9 \cdot 10^4$	$1.3 \cdot 10^4$	$3.4 \cdot 10^3$	$9.1 \cdot 10^2$	$1.8 \cdot 10^2$	$6.0 \cdot 10^1$	$2.5 \cdot 10^1$	$1.0 \cdot 10^1$	6.3							
$5 \cdot 10^{-4}$	$8.0 \cdot 10^5$	$2.0 \cdot 10^5$	$3.3 \cdot 10^4$	$8.5 \cdot 10^3$	$2.3 \cdot 10^3$	$4.4 \cdot 10^2$	$1.4 \cdot 10^2$	$5.6 \cdot 10^1$	$2.1 \cdot 10^1$	7.0	6.1						
$1 \cdot 10^{-3}$	$1.6 \cdot 10^6$	$4.1 \cdot 10^5$	$6.6 \cdot 10^4$	$1.7 \cdot 10^4$	$4.5 \cdot 10^3$	$8.7 \cdot 10^2$	$2.8 \cdot 10^2$	$1.1 \cdot 10^2$	$3.8 \cdot 10^1$	$1.9 \cdot 10^1$	$1.1 \cdot 10^1$	7.5	6.0				
																	5.9

$K(r_1, r_2) \cdot 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$

Tab. 1

gibt die Tabelle 1 (S. 60). Dabei wurden für die auftretenden Parameter ($K_O, \lambda, A, B, C, T, \gamma$) die im § 7 aufgeführten Werte benutzt.

Gegenüber den bei FUCHS (1964) angegebenen Werten (die zum Vergleich wegen der anderen Definition der Koagulationskonstanten K_O mit dem Faktor zwei zu multiplizieren sind) ergibt sich eine maximale Abweichung von etwa 20 % im Bereich der Teilchengröße von 10^{-6} cm. Dies ist natürlich eine Folge der Ersetzung von l_B durch l . ZEBEL (1966), der ebenfalls l_B vernachlässigt, gibt wiederum andere Werte an, die insbesondere bei großen Radien von den obigen abweichen. Das liegt an seiner anderen Wahl der Konstanten A, B und C in (7.2).

Abschließend wollen wir die physikalische Bedeutung der FUCHS-schen Korrektur erörtern. Wir gehen dabei aus von (8.11) und erhalten wegen

$$J_{12}(r_{12}) = 4\pi r_{12}^2 D_{12} \left. \frac{\partial n_2(q)}{\partial q} \right|_{q=r_{12}}$$

sowie

$$J_{12}(r_1+r_2) = \pi (r_1+r_2)^2 v_{th12} n_2'$$

mit $r_{12} = r_1 + r_2$

$$n_2' = \frac{4 D_{12}}{v_{th12}} \left. \frac{\partial n_2(q)}{\partial q} \right|_{q=r_1+r_2} . \quad (8.32)$$

Diese Formel zeigt die Analogie zu anderen Grenzflächenerscheinungen in Gasen (siehe z.B. KENNARD, 1938): So wie an einer wärmeleitenden Wand ein Temperatursprung der Größe $\left(\frac{\partial}{\partial x} \right)$ ist die Ableitung in Richtung der Normalen, T_w die Wandtemperatur)

$$T' - T_w = \eta \frac{\partial T}{\partial x}$$

auftritt, wobei $g = a \cdot \lambda$ die Temperatursprunglänge und a eine Konstante der Größenordnung eins, so beobachtet man an einer absorbierenden Wand einen Konzentrationssprung, der wegen $n_w = 0$ sich zu

$$n' = g \frac{\partial n}{\partial x} \quad (8.33)$$

ergibt. Dabei ist wegen (8.24)

$$g = \frac{4D}{v_m} = \frac{\pi}{2} \cdot l_B \quad (8.34)$$

eine Länge von der Größenordnung der scheinbaren freien Weglänge der Aerosolteilchen. Die FUCHSsche Korrektur ordnet sich also gut in das Verhalten von Medien an Grenzflächen ein.

Kap. III: DIE GRÖSSENVERTEILUNG VON KONDENSATIONS-AEROSOLEN

§ 9. Die Bildung von Kondensationsaerosolen

Eine der Hauptquellen für die Entstehung von Aerosolen sind die spontane Kondensation übersättigter Dämpfe und Reaktionen in der Gasphase. Die so gebildeten Aerosole nennt man Kondensationsaerosole im Gegensatz zu den Dispergierungs-aerosolen, welche durch die Zerkleinerung fester und flüssiger Stoffe entstehen und durch die Luftbewegung in der Atmosphäre suspendiert werden. Kondensationsaerosole unterscheiden sich abgesehen von ihrem Ursprung vor allem dadurch von den Dispergierungs-aerosolen, daß die Teilchen wesentlich kleiner sind. Man findet sie im Größenbereich von 10^{-7} bis 10^{-5} cm. Eine unmittelbare Folge davon ist, daß ihre Größenverteilung im wesentlichen durch den Prozeß der Koagulation bestimmt wird, während bei den Dispergierungs-aerosolen andere Prozesse (z.B. die Sedimentation und Zerkleinerungsprozesse) überwiegen.

Die Bildung von Aerosolen durch spontane Kondensation stark übersättigter Dämpfe ist seit langem bekannt. Die klassische Theorie dazu wurde schon 1935 von BECKER und DÖRING erstellt und durch VOLMER et al. (1939), ZELDOVICH (1942) und FRENKEL (1946) verbessert. Neuere Bearbeitungen stammen von LOTHE et al. (1962) sowie HIRTH (1963). Eine ausgezeichnete Übersicht über die bisherigen Arbeiten auf dem Gebiet der Spontankondensation von Dämpfen gibt SUTUGIN (1969). Ziel aller dieser Untersuchungen ist es, eine Theorie aufzubauen, die eine Vorhersage der Konzentration und Größenverteilung eines Kondensationsaerosols ermöglicht. SUTUGIN (1969) kommt zu der Überzeugung, daß die klassische Theorie bessere Übereinstimmung mit den Experimenten liefert als die neue Theorie von LOTHE und HIRTH. Neuere experimentelle Arbeiten stammen von FUCHS et al. (1965, 1969), SUTUGIN et al. (1968, 1970, 1971), DUNHAM (1966) sowie SPURNY et al. (1969).

Die Bildung von Aerosolteilchen als Folge von Reaktionen in der Gasphase ist ebenfalls seit langem bekannt, hat aber durch jüngste Untersuchungen über die Beteiligung von Ionen an solchen Reaktionen neues Interesse erlangt. Die chemische Bildung von Aerosolen in der Erdatmosphäre scheint danach eine größere Rolle zu spielen, als bisher angenommen wurde. Die Anwesenheit von Aerosolteilchen ist entscheidend für die Entstehung von Dunst und Wolken in den verschiedenen Höhen und beeinflusst den Energiehaushalt der Erdatmosphäre. Eine ausführliche Analyse der Bedeutung des atmosphärischen Aerosols für unser Klima findet man im SCEP-Report (1970). Der Mechanismus der Bildung von festen und flüssigen Teilchen aus der Gasphase durch chemische Reaktionen wird in der englischsprachigen Literatur als "gas-to-particle conversion" (GPC) bezeichnet und ist zu einem festen Begriff geworden (MOHNEN et al., 1969; VOHRA et al., 1970a, 1970b). Bei jeder GPC besteht der erste Schritt aus der Bildung von Keimen (Cluster) der neuen Phase, welche nur aus wenigen Molekülen zusammengesetzt sind. Sie entstehen entweder durch die homogene Kondensation der Moleküle einer bei der chemischen Reaktion neu gebildeten Substanz mit geringem Dampfdruck oder durch weitere Reaktionen solcher Moleküle mit dem umgebenden Gas. Als durchschnittliche Größe dieser Cluster kann eine Radius von etwa 10^{-7} cm angenommen werden.

Das Anwachsen der Cluster zu AITKEN-Kernen (also Aerosolteilchen mit Radien zwischen 10^{-7} und 10^{-5} cm) und größeren Teilchen erfolgt durch Koagulation und weitere Anlagerung von Molekülen aus der Gasphase, also Kondensation und Sublimation. Das allein von der Koagulation bestimmte Wachstum erfolgt relativ langsam und wird nur durch die Produktionsrate der kleinsten Einheiten (Embryos) beeinflusst. Das Wachstum bei zusätzlicher Kondensation erfolgt, weil die Diffusionskonstante von Molekülen viel größer ist als die von Aerosolteilchen, in kürzester Zeit oft bis zu einer Größe, die von AITKEN-

Kernzählern bereits erfaßt wird und zwischen $3 \cdot 10^{-7}$ und 10^{-6} cm liegen dürfte. Erst dann wird das weitere Wachstum überwiegend durch die Koagulation bestimmt.

Die Reaktionen in der Gasphase, welche zur Bildung von Aerosolteilchen führen, teilt man in zwei Gruppen ein. Seit langem bekannt ist die erste Gruppe, in welcher man die homogenen Gasreaktionen zusammenfaßt. Dies sind chemische Reaktionen zwischen Gasen, welche entweder direkt ablaufen oder durch Energiezufuhr (in der Regel durch die Einwirkung des Sonnenlichtes) ausgelöst werden. Dementsprechend unterscheidet man zwischen direkten und induzierten Gasreaktionen, wobei bei den letzteren insbesondere die photochemischen Reaktionen von Bedeutung sind. Bei den homogenen Gasreaktionen bilden sich primär Molekülkomplexe, die aber in der Regel durch weitere Kondensation von Gasmolekülen noch etwas anwachsen können, bevor ihr weiteres Wachstum durch die Koagulation bestimmt wird. Demnach sind die diesem Prozeß der Aerosolbildung zugrunde liegenden Embryos ihrer Größe nach nicht genau bekannt. Da man überdies in einem Gasgemisch wie der Atmosphäre mit ihrer großen Zahl von Spurengasen eine entsprechende Vielfalt von homogenen Gasreaktionen mit Aerosolbildung erwarten darf, muß man zur Beschreibung der wirklichen Verhältnisse in einem solchen Fall eine Produktion von Embryos verschiedenster Größen annehmen. Dies kompliziert natürlich eine quantitative Behandlung der Vorgänge. Homogene Gasreaktionen, insbesondere photochemischer Art, wurden entsprechend ihrer Bedeutung für die Bildung atmosphärischer Aerosole vielfach untersucht, wobei meistens die Einwirkung der UV-Strahlung auf gefilterte Luft beobachtet wurde (siehe z.B. DUNHAM, 1960; BRICARD et al., 1968, 1969, 1971; COX et al., 1970; EVANS et al., 1969).

In der zweiten Gruppe faßt man alle Reaktionen in der Gasphase zusammen, die unter Beteiligung von Ionen zur Bildung von Aerosolteilchen führen. Man bezeichnet sie als Ionen-Molekülreaktionen. Die Ionen entstehen in der Atmosphäre durch die natürliche ionisierende Strahlung (kosmische Strahlung, γ -Strahlung vom Boden, radioaktive Elemente in der Luft) und werden als Luft-

kleinionen bezeichnet. Sie haben eine Größe von etwa $5 - 8 \text{ \AA}$, ihre Gleichgewichtskonzentration beträgt etwa 500 cm^{-3} und das Ionisationsgleichgewicht stellt sich innerhalb einiger Minuten ein. Die Bedeutung dieser Kleinionen für die Bildung von Aerosolen wurde erst in jüngster Zeit genauer untersucht (VOHRA et al., 1968, 1969, 1970c; MOHNEN, 1970, 1971). Bei den Ionen-Molekülreaktionen bilden sich Molekülkomplexe, die zunächst durch die elektrischen Kräfte zusammengehalten werden. Durch den Einbau von bestimmten aktiven Gasmolekülen (z.B. SO_2 , NH_3) in die Komplexe gewinnen diese soviel chemische Energie, daß sie auch bei Neutralisation der Ladung nicht zerplatzen, sondern ein Embryo für die Aerosolbildung darstellen. Die so entstehenden Embryos haben ungefähr einheitliche Größe und wachsen allein durch Koagulation weiter zu AITKEN-Kernen und größeren Aerosolteilchen. Eine wichtige Reaktion ist in diesem Zusammenhang die Rekombination hydratisierter Ionen, die von VOHRA (1971a, 1971b) untersucht wurde. Viele negative Ionen bilden auf diese Weise mit hydratisierten H_3O^+ -Ionen Cluster. Sie sind stabil, wenn die Rekombinationswärme nicht ausreicht, um sie aufzubrechen und bilden damit Embryos für die Aerosolentstehung.

§ 10. Die zeitliche Entwicklung der Konzentration

Diese Arbeit befaßt sich mit dem Fall, daß Kondensationsaerosole durch eine zeitlich konstante Produktion von Embryos entstehen, welche Radien in einem schmalen Bereich um 10^{-7} cm besitzen, also die Größe der Molekülcluster haben. Die Annahme zeitlich konstanter Produktion setzt voraus, daß die Konzentration der Ausgangsstoffe für die Bildung der Cluster während der Beobachtungszeit nicht wesentlich abnimmt, und daß die Energiezufuhr konstant ist. Das Anwachsen der Cluster zu AITKEN-Kernen bis zu einer Größe von etwa 10^{-5} cm soll allein durch den Prozeß der thermischen Koagulation erfolgen, d.h. eine zusätzliche Kondensation wird nicht angenommen. Nach dem oben gesagten werden daher alle Prozesse, bei denen durch Kondensation in kürzester Zeit (Bruchteile einer Sekunde) von AITKEN-Kernzählern angezeigte Aerosolteilchen entstehen, von dieser Untersuchung nicht erfaßt. Dies wäre nur dadurch möglich, daß man fortlaufend Embryos produziert, deren Größen sich über den gesamten Bereich des Größenspektrums der Kondensationsaerosole erstrecken und dabei die Entwicklung der Größenverteilung durch Koagulation verfolgt.

Wir gehen zur Lösung des Problems von der Koagulationsgleichung (4.8) aus und beschränken uns auf den Bereich der Kondensationsaerosole, wählen also als Unter- bzw. Obergrenze des Radius

$$r_u = 1.0 \cdot 10^{-7} \text{ cm} \quad r_o = 3.0 \cdot 10^{-5} \text{ cm} \quad .$$

Die Untergrenze ist so gelegt, daß die Teilchenproduktion gerade noch erfaßt wird, die Obergrenze so, daß das in der Atmosphäre stets beobachtete Maximum der Größenverteilung (vgl. z.B. JUNGE, 1963) noch in den Bereich fällt. Diese Maximum liegt in Reinfluft über dem Ozean wahrscheinlich bei 10^{-5} cm, in kontinentaler Luft bei $2 \cdot 10^{-6}$ cm.

Die Koagulationsgleichung lautet damit für $r_u \leq r \leq r_0$

$$\frac{\partial f(r,t)}{\partial t} = \alpha(r) + \int_{r_u}^{r/2} K(x, \sqrt{r^2-x^2}) \cdot \frac{x^2}{(\sqrt{r^2-x^2})^2} f(x,t) f(\sqrt{r^2-x^2}, t) dx - \int_{r_u}^r K(r,x) f(r,t) f(x,t) dx \quad (10.1)$$

Die Produktion $\alpha(r)$ geben wir durch eine normierte Kurve vor. Wir nehmen an, daß nur Teilchen mit Radien $r > r_u$ produziert werden und setzen daher

$$\alpha(r) = \alpha \cdot q(r-r_u) \cdot \Theta(r-r_u) \quad (10.2)$$

Dabei ist

$$\Theta(x) = \begin{cases} 1 & x \geq 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases}$$

und

$$\int_0^\infty q(x) dx = 1 \quad .$$

Der Faktor α (Dimension $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$) bestimmt wegen

$$\int_0^\infty \alpha(r) dr = \alpha \cdot \int_{r_u}^\infty q(r-r_u) dr = \alpha \cdot \int_0^\infty q(x) dx = \alpha$$

die Produktionsrate. Für alle Rechnungen in diesem und im nächsten Paragraphen wurde aus numerischen Gründen $\alpha = 10^6 \text{ cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ gewählt. Es sei an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen, daß die Ergebnisse mit Hilfe von (2.19) auf andere Produktionsraten übertragen werden können.

Für die normierte Funktion $g(x)$ wählen wir einen der MAXWELLSchen Geschwindigkeitsverteilung entsprechenden Funktionsverlauf:

$$g(x) = \left(\frac{4\pi}{\sigma \sqrt{2\pi}} \right)^3 x^2 \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left(\frac{x}{\sigma} \right)^2 \right\} \quad (10.3)$$

In der Tat ist

$$\int_0^\infty g(x) dx = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty y^2 e^{-y^2} dy = 1 \quad .$$

Ferner ist $g(0) = g(\infty) = 0$. Das Maximum wird für $x = x_{\max} = \sqrt{2} \cdot \sigma$ erreicht und beträgt

$$g(x_{\max}) = \frac{4}{\sqrt{2\pi} e \sigma} .$$

Wir nehmen Produktion in einem schmalen Bereich an der unteren Grenze r_u an und wählen daher

$$\sqrt{2} \sigma = 0.2 \cdot 10^{-7} \text{ cm} \quad (10.4)$$

und erhalten

$$g(x_{\max}) = 4.45 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-4} .$$

Die sich für $g(r - r_u)$ ergebenden Werte sind für verschiedene Radien r in Tabelle 2 aufgeführt. Wir haben es also in der Tat mit einer sehr schmalen MAXWELL-Verteilung im Bereich $1.0 \cdot 10^{-7}$ bis etwa $1.6 \cdot 10^{-7}$ cm zu tun. Die numerische Integration nach der SIMPSON-Regel liefert

$$\int_0^{\infty} \alpha(r) dr = 1.001 \cdot \alpha ,$$

also eine gute Näherung. Das pro Zeit- und Volumeneinheit produzierte Aerosolteilchenvolumen ist gegeben durch (4.11), also

$$\dot{V} = \alpha \cdot \int_{r_u}^{\infty} \frac{4\pi}{3} r^3 g(r - r_u) dr . \quad (10.5)$$

Die numerische Integration liefert

$$\dot{V} = 7.826 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3 \cdot \alpha . \quad (10.6)$$

Mit dieser konstanten Rate muß das Teilchengesamtvolumen ansteigen. Das ist ein guter Prüfstein für die Güte der numerischen Rechnung.

r (cm)	g(r - r _u) (cm ⁻¹)
1.0 10 ⁻⁷	0
1.1 10 ⁻⁷	2.197 10 ⁷
1.2 10 ⁻⁷	4.151 10 ⁷
1.3 10 ⁻⁷	2.676 10 ⁷
1.4 10 ⁻⁷	8.267 10 ⁶
1.5 10 ⁻⁷	1.361 10 ⁶
1.6 10 ⁻⁷	1.253 10 ⁵
1.7 10 ⁻⁷	6.614 10 ³
1.8 10 ⁻⁷	2.032 10 ²
2.0 10 ⁻⁷	3.918 10 ⁻²
≥ 2.2 10 ⁻⁷	0

Tab. 2

Die radienabhängige Koagulationsfunktion $K(r_1, r_2)$ wird nach (8.31) berechnet. Es ist

$$K^{-1}(r_1, r_2) = K_{kin}^{-1}(r_1, r_2) + K_{diff}^{-1}(r_1, r_2) , \quad (10.7)$$

wobei nach (7.15)

$$K_{diff}(r_1, r_2) = \frac{K_2}{4} \cdot \left\{ \frac{1}{r_1} \left[1 + \frac{\lambda}{r_1} (A + B e^{-C \frac{r_1^2}{\lambda}}) \right] + \frac{1}{r_2} \left[1 + \frac{\lambda}{r_2} (A + B e^{-C \frac{r_2^2}{\lambda}}) \right] \right\} \cdot (r_1 + r_2) \quad (10.8)$$

und nach (6.8)

$$K_{kin}(r_1, r_2) = \pi (r_1 + r_2)^2 \cdot \sqrt{\frac{8kT}{\pi \gamma \frac{4}{3}} \left(\frac{1}{r_1^3} + \frac{1}{r_2^3} \right)} = \sqrt{\frac{6kT}{\gamma}} \cdot \left(\frac{1}{r_1^3} + \frac{1}{r_2^3} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot (r_1 + r_2)^2 . \quad (10.9)$$

Dabei ist γ die Dichte der Aerosolteilchen. Für $T = 293^\circ K$ und $\gamma = 1 \text{ g cm}^{-3}$ ist

$$\sqrt{\frac{6kT}{\gamma}} = 4.93 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{\frac{1}{2}} \text{ s}^{-1} .$$

Die Werte für K_0 , λ sowie A , B und C sind in § 7 bereits aufgeführt.

Die Lösung von (10.1) erfolgt entsprechend (3.35) nach der Vorschrift

$$f(r_i, t_1) = f(r_i, t_0) + I_i(f(r_1, t_0), \dots, f(r_N, t_0)) \cdot dt \quad (10.10)$$

für $i = 1, 2, \dots, N$. Dabei ist $r_1 = r_u$ und $r_N = r_o$. Die Lagen der Stützstellen werden entsprechend (3.33) durch die Forderung

$$r_{i+1} \approx \sqrt[3]{2} \cdot r_i \quad (10.11)$$

bestimmt. N wird dadurch zu 79. Wir erhalten also ein System von 79 gekoppelten Differentialgleichungen erster Ordnung.

Der Integraloperator hat die Form

$$I_i = \alpha(r_i) + \int_{r_i}^{r_i/\sqrt[3]{2}} K(x, \sqrt[3]{r_i^3 - x^3}) \cdot \frac{r_i^3}{(\sqrt[3]{r_i^3 - x^3})^2} f(x, t_0) f(\sqrt[3]{r_i^3 - x^3}, t_0) dx \\ - \int_{r_i}^{r_N} K(r_i, x) f(r_i, t_0) f(x, t_0) dx \quad (10.12)$$

Die Integrale wurden mit der SIMPSON-Regel berechnet, wobei als Stützstellen für die Integrationsvariable x wieder die r_i gewählt und Zwischenwerte im ersten Integral durch quadratische Interpolation berechnet werden.

Wir interessieren uns zunächst nur für den zeitlichen Verlauf der Teilchenkonzentration n , die sich aus der Größenverteilungsfunktion $f(r, t)$ gemäß (1.5) berechnet zu

$$n(t) = \int_{r_1}^{r_N} f(r, t) dr \quad (10.13)$$

Die Integration wird wiederum mit Hilfe der SIMPSON-Regel ausgeführt. Als Anfangsbedingung wählen wir

$$f(r, 0) = 0 \quad \text{also} \quad n(0) = 0 \quad (10.14)$$

Damit wird

$$\left. \frac{\partial f(r,t)}{\partial t} \right|_{t=0} = \alpha(r)$$

und

$$\left. \frac{dn(t)}{dt} \right|_{t=0} = \alpha$$

Die Teilchenkonzentration steigt also entsprechend der Produktionsrate zunächst linear mit der Zeit an. Für $t > 0$ macht sich die Koagulation bemerkbar und führt entsprechend (2.14) zu einer Abweichung vom linearen Verlauf der Konzentration mit der Zeit.

Wir diskutieren im folgenden die Rechenergebnisse für die Anfangsbedingung (10.14) und eine Produktionsrate von $\alpha = 10^6 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Abbildung 1 zeigt den zeitlichen Verlauf der Teilchenkonzentration n . $n(t)$ wächst in der Tat zunächst mit einer Rate von 10^6 Teilchen pro cm^3 und Sekunde an, bald aber mit geringerer Rate und erreicht nach 90 s einen maximalen Wert von

$$n_{\max} = 4.13 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$$

Anschließend fällt $n(t)$ zunächst steil (nach 500 s beträgt die Konzentration nur noch $n = 3.27 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$), dann immer flacher ab und erreicht in Zeiten der Größenordnung 10^5 s oder 1 d den asymptotischen Wert

$$n_{\infty} = 2.15 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}.$$

Abbildung 2 zeigt den zugehörigen zeitlichen Verlauf des Aerosolteilchengesamt volumens v (pro Volumeneinheit). Es ergibt sich entsprechend (4.13) (mit $v(0) = 0$) ein nahezu linearer Anstieg mit einer Steigung von etwa

$$7.3 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3. \alpha = 7.3 \cdot 10^{-15} \text{ s}^{-1},$$

was gegenüber dem Sollwert (10.6) eine Abweichung von nur 6 % bedeutet und durch Quadraturfehler bei der Auswertung der Integrale in (10.12) bedingt ist. Damit ist die Richtigkeit der numerischen Lösung überprüft.

Ein Vergleich dieser Rechnung mit (3.15) zeigt, daß der hier gefundene Verlauf $n(t)$ von dem dort für eine konstante Koagulationsfunktion angegebenen erheblich abweicht. Während die Lösung (3.15) zunächst entsprechend der Produktionsrate linear ansteigt und sich dann einem asymptotischen Wert $n(\infty)$ von unten her nähert, durchläuft $n(t)$ nun nach dem Anstieg entsprechend der Produktionsrate ein Maximum und fällt anschließend wieder auf einen asymptotischen Wert n_{∞} ab, der mit dem vorher erwähnten keineswegs zusammenfällt, entsprechend dem Unterschied von $K(\infty)$ und K_0 .

Ein solcher zeitlicher Verlauf von n wurde in Experimenten (BRICARD et al., 1968; SCHOLZ, 1969; EVANS et al., 1969; VOHRA, 1970c) tatsächlich immer wieder beobachtet und konnte mit Hilfe der SMOLUCHOWSSCHEN Koagulationsgleichung (3.9) nicht erklärt werden. Bei den Messungen wurden allerdings für den Quotienten

$$q = \frac{n_{\max}}{n_{\infty}}$$

Werte zwischen 3 und 10 beobachtet, während die Rechnung nur den Wert $q = 4.13/2.15 = 1.92$ liefert.

Zwei Gründe können für diesen Unterschied angegeben werden. Erstens ist der Wert von q von der Größe der produzierten Embryos abhängig und zwar derart, daß q umso größer ist, je kleiner sie sind. Denn wenn die Embryos die Größe von etwa 10^{-4} cm und darüber haben, muß das Maximum verschwinden, da dann entsprechend Tabelle 1 die Koagulationsfunktion für solche und größere Teilchen nur noch schwach von den Teilchenradien abhängt, also die SMOLUCHOWSKISCHE Lösung (3.15) gel-

ten muß. Man müßte also zur Erklärung des Unterschieds von noch kleineren Embryos ausgehen, eine Annahme, für die wenig spricht. Die Abhängigkeit der Überhöhung q von der Größe der produzierten Cluster wird im § 12 durch weitere Rechnungen gezeigt.

Als wahrscheinlichere Erklärung für den Unterschied kann eine meßtechnische Betrachtung dienen. Für die Bestimmung der Teilchenkonzentration im AITKEN-Kernbereich werden Kondensationskernzähler benutzt. Dabei wird stets angenommen, daß alle Teilchen erfaßt werden. Das trifft wenigstens im Bereich der Radien von $\sim 10^{-7}$ cm nicht zu, da hier wegen der hohen Beweglichkeit der Teilchen Diffusionsverluste in den Zuleitungen auftreten. Die untere Ansprechgrenze dieser Zähler ist demnach nicht genau bekannt. Bezeichnen wir sie mit r_a , so wird also nur die Konzentration der Teilchen mit einem Radius $r \geq r_a$ gemessen. In der Rechnung läßt sich dies leicht durch Angabe der sogenannten kumulativen Spektren

$$n(r_a, t) = \int_{r_a}^{\infty} f(r, t) dr \quad (10.15)$$

nachvollziehen. Der zeitliche Verlauf von $n(r_a, t)$ ist dem von $n(t) = n(r_u, t)$ ganz ähnlich. Es wird also ebenfalls ein Maximum durchlaufen. Da Teilchen der Größe $r \geq r_a$ erst durch Koagulation aus den Embryos gebildet werden müssen, setzt die Produktion dieser Teilchen mit einer zeitlichen Verzögerung ein. Dabei ist die Produktionsrate nicht konstant, sondern wächst innerhalb kurzer Zeit auf einen maximalen Wert an. Dementsprechend steigt $n(r_a, t)$ für $r_a > r_u$ zunächst nicht linear an, sondern erst langsam, dann immer stärker und erst bei Erreichung der maximalen Produktion wird auch ein linearer Anstieg mit maximaler Steigung beobachtet. Dies ist genau der Verlauf der bei Messungen (VOHRA et al., 1970c, 1971a) beobachtet wurde. Die zeitliche Versetzung zwischen dem Einschalten der Quelle der Cluster und der Erreichung der maximalen Produktion kann als Maß für die untere Ansprechgrenze des Kondensationskernzählers dienen.

Abbildung 3 zeigt den zeitlichen Verlauf $n(r_a = 4.0 \cdot 10^{-7} \text{ cm}, t)$. Die Teilchenproduktion setzt bei $t = 100 \text{ s}$ ein und erreicht bei $t = 220 \text{ s}$ ihren maximalen Wert von $2.28 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Das Maximum der Konzentration wird bei $t = 400 \text{ s}$ erreicht und beträgt $n_{\max}(r_a = 4.0 \cdot 10^{-7} \text{ cm}) = 2.99 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$. Anschließend fällt die Konzentration zunächst steil (für $t = 1000 \text{ s}$ ist $n = 1.87 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$) dann immer flacher ab und erreicht in der Zeit der Größenordnung 10^5 s oder 1 d den asymptotischen Wert $2.13 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$. Der Quotient

$$q(r_a) = \frac{n_{\max}(r_a)}{n_{\infty}(r_a)}$$

beträgt in diesem Falle $q(4.0 \cdot 10^{-7} \text{ cm}) = 29.9/2.13 = 14.1$. Es zeigt sich also, daß für $r_a > r_u$ erheblich höhere Werte für das Verhältnis q erreicht werden können. Dieses Verhältnis wird somit zu einer Funktion der unteren Ansprechgrenze des Kernzählers und kann daher für deren Bestimmung herangezogen werden. Tabelle 3 gibt die Größen $n_{\max}$, n_{∞} und q als Funktionen der unteren Ansprechgrenze r_a des Kondensationskernzählers im Bereich $1.0 \cdot 10^{-7} \text{ cm} \leq r_a \leq 1.0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$. Eingetragen sind ferner die Zeit $t_o(r_a)$, bei der die Produktion von Teilchen mit Radien $\geq r_a$ einsetzt, ferner die Zeit $t_1(r_a)$, bei der diese Produktion maximal wird sowie die Zeit $t_{\max}(r_a)$, bei welcher die Konzentration $n(r_a, t)$ maximal wird. Schließlich ist die maximale Produktionsrate $\alpha(r_a)$ aufgeführt.

Abbildung 4 zeigt die Abhängigkeit der Überhöhung q von der unteren Ansprechgrenze r_a des Kondensationskernzählers. Es ergibt sich, daß die beobachteten schwankenden Werte dieses Quotienten durchaus mit der Variabilität von r_a im Bereich von $1.0 \cdot 10^{-7}$ bis $3.0 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$ erklärt werden können.

Abbildung 5 zeigt die Abhängigkeit der Zeiten t_o , t_1 , $t_{\max}$ sowie $t_{\max} - t_1$ von r_a . Für $r_a \gtrsim 4.0 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$ laufen alle Kurven (in doppel-logarithmischer Darstellung) parallel. Es ist

$$t_1 : t_o = 2.1, \quad t_{\max} : t_1 = 1.8 \quad .$$

Mit $n_{\infty}(r_a)$ gibt Tabelle 3 ein kumulatives Spektrum. Es zeigt sich dabei, daß der größte Teil der Teilchen bei ganz kleinen Radien liegt. Kondensationskernzähler mit einer unteren Ansprechgrenze r_a , die erheblich größer als r_u ist, können daher die Mehrzahl der Teilchen eines Kondensationsaerosols überhaupt nicht anzeigen. Dies erklärt, warum der Funktionsverlauf der Teilchenkonzentration $n(r_a = 4.0 \cdot 10^{-7} \text{ cm}, t)$ der Abbildung 3 eine wesentlich geringere Konzentration aufweist als in Abbildung 1 sich für $n(t) = n(r_a = r_u, t)$ ergab.

r_a (cm)	t_0 (s)	t_1 (s)	$t_{\max}$ (s)	$n_{\max}$ (cm^{-3})	n_{∞} (cm^{-3})	q	α ($\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$)
$\cdot 10^{-7}$							
1.0	0	0	90	$4.125 \cdot 10^7$	$2.157 \cdot 10^7$	1.9	$1.00 \cdot 10^6$
1.2	0	20	110	$3.093 \cdot 10^7$	$1.502 \cdot 10^7$	2.1	$5.69 \cdot 10^5$
1.4	0	40	130	$1.867 \cdot 10^7$	$5.840 \cdot 10^6$	3.2	$3.01 \cdot 10^5$
1.6	0	50	140	$1.465 \cdot 10^7$	$3.634 \cdot 10^6$	4.0	$2.23 \cdot 10^5$
1.8	0	70	160	$1.176 \cdot 10^7$	$2.330 \cdot 10^6$	5.0	$1.86 \cdot 10^5$
2.2	20	110	200	$8.215 \cdot 10^6$	$1.162 \cdot 10^6$	7.1	$1.10 \cdot 10^5$
2.6	40	130	240	$6.169 \cdot 10^6$	$6.815 \cdot 10^5$	9.0	$7.62 \cdot 10^4$
3.0	60	150	280	$4.846 \cdot 10^6$	$4.467 \cdot 10^5$	10.9	$5.14 \cdot 10^4$
3.5	80	190	340	$3.741 \cdot 10^6$	$2.946 \cdot 10^5$	12.7	$3.36 \cdot 10^4$
4.0	100	220	400	$2.990 \cdot 10^6$	$2.131 \cdot 10^5$	14.1	$2.28 \cdot 10^4$
4.5	120	260	460	$2.455 \cdot 10^6$	$1.651 \cdot 10^5$	14.9	$1.63 \cdot 10^4$
5.0	140	300	530	$2.060 \cdot 10^6$	$1.346 \cdot 10^5$	15.3	$1.19 \cdot 10^4$
6.0	180	370	670	$1.527 \cdot 10^6$	$9.934 \cdot 10^4$	15.4	$6.93 \cdot 10^3$
7.0	220	450	820	$1.192 \cdot 10^6$	$8.052 \cdot 10^4$	14.8	$4.37 \cdot 10^3$
8.0	260	540	970	$9.643 \cdot 10^5$	$6.921 \cdot 10^4$	13.9	$2.94 \cdot 10^3$
9.0	300	620	1140	$8.013 \cdot 10^5$	$6.179 \cdot 10^4$	13.0	$2.07 \cdot 10^3$
10.0	340	700	1320	$6.801 \cdot 10^5$	$5.660 \cdot 10^4$	12.0	$1.51 \cdot 10^3$

Tab. 3

Die letzte Spalte in Tabelle 3 gibt die maximale Rate, mit welcher Teilchen vom Radius r_a aus den Embryos pro cm^3 und Sekunde entstehen. Im Gleichgewicht ändert sich die Masse der Teilchen mit Radien $r \leq r_a$ nicht mehr. Daher muß die Masse der laufend produzierten Cluster vom Radius r_u gleich der Masse sein, die beim Radius r_a produziert wird. Setzt man wegen des schmalen Produktionsbereichs näherungsweise $\alpha(r) = \alpha(r_a) \cdot \delta(r-r_a)$, so beträgt die produzierte Aerosolteilchenmasse

$$\dot{g} = \int_0^{\infty} \frac{4\pi}{3} r^3 \alpha(r) dr = \frac{4\pi}{3} r_a^3 \alpha(r_a) \quad . \quad (10.16)$$

Es muß also gelten

$$\frac{4\pi}{3} r_a^3 \alpha(r_a) = \frac{4\pi}{3} r_u^3 \alpha$$

oder

$$\alpha(r_a) = \alpha \cdot \left(\frac{r_u}{r_a} \right)^3 \quad . \quad (10.17)$$

Abbildung 6 zeigt, daß dies für die errechneten Werte $\alpha(r_a)$ aus Tabelle 3 gut erfüllt ist, wenigstens für $r_a \gtrsim 2.0 \cdot 10^{-7}$ cm, d.h. wenn die im Bereich von $1.0 \cdot 10^{-7}$ bis $2.0 \cdot 10^{-7}$ cm vorhandene Struktur in der Größenverteilung (siehe dazu § 11) überschritten ist.

Abschließend sei noch auf die Ergebnisse der bisher einzigen Arbeit eingegangen, die sich ebenfalls theoretisch mit der Koagulation von mit konstanter Produktionsrate erzeugten Aerosolen befaßt (MOCKROS et al., 1967). Diese Arbeit geht von einer Koagulationsgleichung mit Produktionsterm für die Konzentration der aus k Embryos bestehenden Aerosolteilchen aus. Sie lautet entsprechend (2.11) für $k = 1, 2, 3, \dots$

$$\frac{dn_k}{dt} = \alpha_k + \frac{1}{2} \sum_{i,j=k} K_{ij} n_i n_j - \sum_{j=1}^{\infty} K_{jk} n_j n_k \quad . \quad (10.18)$$

Als Koagulationsfunktion wählt MOCKROS den Ausdruck (7.15), der nur für Radien $r \gtrsim 10^{-5}$ cm eine gute Näherung darstellt. Mit der Anfangsbedingung $n_k(0) = 0$ berechnet MOCKROS den zeitlichen Verlauf $n_k(t)$ unter der Annahme, daß Teilchen mit dem Radius r_1 produziert werden. Dabei beschränkt er das Gleichungssystem (10.18) auf Teilchen, deren Masse kleiner oder gleich dem Hundertfachen der Masse der elementaren Einheiten ist.

Die Gesamtteilchenzahl pro Volumeneinheit ist gegeben durch

$$n(t) = \sum_{k=1}^{400} n_k(t) . \quad (10.19)$$

Die berechnete Kurve $n(t)$ durchläuft bei MOCKROS kein Maximum obwohl im Gegensatz zu VON SMOLUCHOWSKI (1918) eine radienabhängige Koagulationsfunktion benutzt wird. Zwei Gründe sind dafür maßgebend: Erstens beschränkt sich MOCKROS auf ein Massenintervall, das durch den Faktor 100 bestimmt ist, also auf einen Radienbereich, bei welchem $r_0 \ll 5 \cdot r_u$ ist. Die Koagulationsfunktion (7.15) variiert aber nur langsam mit dem Radius, so daß sie in einem derart begrenzten Intervall in guter Näherung durch eine Konstante ersetzt werden kann. Dies aber entspricht dem SMOLUCHOWSKI'schen Ansatz (3.1) und führt zur Lösung (3.15) der Koagulationsgleichung. In der vorliegenden Arbeit ist das Radienintervall durch den Faktor 300 gegeben, das Massenintervall also durch den Faktor $2.7 \cdot 10^7$. Dies wäre also die Zahl der Gleichungen des (10.1) entsprechenden Gleichungssystems. Zweitens beschränkt sich die Anwendbarkeit der Formel (7.15) auf Aerosole, deren Teilchenradien größer als 10^{-5} cm sind. Kondensationsaerosole fallen also nicht darunter. Bei diesen fällt die gas-kinetische Korrektur stark ins Gewicht. Sie führt dazu, daß die Koagulationsfunktion im Größenbereich der Kondensationsaerosole wesentlich stärker vom Radius abhängt. Insbesondere werden ihre Werte im Bereich der kleinsten Teilchen ($r \sim 10^{-7}$ cm) gegenüber der Formel (7.15) stark abgesenkt. So ist nach

Tabelle 1

$$K(10^{-7} \text{ cm}, 10^{-7} \text{ cm}) = 8.7 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$$

aber nach (7.15)

$$K(10^{-7} \text{ cm}, 10^{-7} \text{ cm}) = 650 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}.$$

Also ergibt sich auch aus diesem Grunde, daß unsere Lösung von der MOCKROSSchen abweichen muß. Die in unserem Falle viel stärkere Abhängigkeit der Koagulationsfunktion vom Teilchenradius erklärt den hier berechneten zeitlichen Verlauf der Teilchenkonzentration, der im Gegensatz zur SMOLUCHOWSKI'schen Lösung ein Maximum aufweist.

§ 11. Die Größenverteilung von Kondensationsaerosolen

Bisher betrachteten wir nur die Konzentration des Kondensationsaerosols, obwohl die Rechnung natürlich zuerst seine Größenverteilung liefert. Nun wollen wir uns direkt mit der zeitlichen Entwicklung der Größenverteilung befassen. Die Kenntnis dieser Entwicklung ist deshalb von besonderer Bedeutung, weil jüngste Messungen der Größenverteilung des Backgroundaerosols über dem Atlantik (ABEL et al., 1969; JUNGE et al., 1971) ergaben, daß die Verteilung keineswegs bei Teilchen unterhalb etwa 10^{-6} cm abbricht, wie es bei alleiniger Anwesenheit gealteter kontinentaler Aerosole als Folge der Koagulation zu erwarten wäre. Vielmehr fand man auch im Bereich von 10^{-7} bis 10^{-6} cm eine erhebliche Anzahl von Teilchen und vermutet nach diesen Messungen sogar ein zweites Maximum der Größenverteilung im Bereich um 10^{-7} cm. Solche Teilchen verschwinden durch thermische Koagulation mit großen Teilchen sehr rasch. Da nach unseren Kenntnissen der Ozean keine Quelle dieser kleinen Teilchen ist, muß man

zur Erklärung der Messungen eine kontinuierliche Produktion der Teilchen annehmen. Das bedeutet aber, daß die Größenverteilung von Reinluftaerosolen im Bereich von 10^{-7} bis etwa 10^{-5} cm einem dynamischen Gleichgewicht zwischen Teilchenproduktion und ihrer Koagulation entspricht, während bei den großen Teilchen andere Prozesse die Verteilung bestimmen. Die Messungen der Größenverteilung in diesem unteren Radienbereich erfolgen in der Regel mit Kondensationskernzählern und weisen bedingt durch technische Schwierigkeiten ein hohes Maß an Unsicherheit auf. Es sollte daher untersucht werden, welche Größenverteilung man bei Kondensationsaerosolen im Bereich von 10^{-7} bis 10^{-5} cm erwarten darf, wenn man von einer vorgegebenen Produktionsrate kleinster Teilchen ausgeht und wechselnde Konzentrationen des Backgroundaerosols im Bereich mit Radien größer als 10^{-5} cm annimmt. Es muß an dieser Stelle nochmals betont werden, daß es sich dabei nur um ein Modell handelt, das die wirklichen Verhältnisse keineswegs exakt wiedergibt. Vielmehr ist es gerade ein Ziel dieser Arbeit, durch einen Vergleich der Rechenergebnisse mit den Beobachtungen zu untersuchen, ob man die tatsächlichen Vorgänge in der Natur mit diesem einfachen Modell einer Produktion von Embryos mit einem Radius von 10^{-7} cm beschreiben kann oder ob man eventuell komplizierte Kondensationsprozesse annehmen muß.

Zunächst wurde der zeitliche Verlauf der Größenverteilung für ein Kondensationsaerosol bei Abwesenheit großer Teilchen untersucht. Die Bedingungen sind dabei die gleichen wie im vorhergehenden Paragraphen, d.h. wir gehen von einer Produktion von 10^6 Teilchen pro cm^3 und Sekunde mit einer schmalen Verteilung im Bereich $1.0 \cdot 10^{-7}$ bis etwa $1.6 \cdot 10^{-7}$ cm aus. Zur graphischen Darstellung der Größenverteilung wählen wir, wie in der Literatur üblich, die Verteilungsfunktion bezüglich $\log r$. Abbildung 7 gibt die zeitliche Entwicklung dieser Verteilungsfunktion $f_1(r,t)$ bis zur Erreichung eines quasistationären Zustandes im Bereich von 10^{-7} bis 10^{-5} cm wieder. Die Verteilungsfunktion hat im Bereich der Produktion

bei $r = 1.2 \cdot 10^{-7}$ cm ein deutliches Maximum und fällt nach größeren Radien hin zunächst steil (nach einer Potenzfunktion $r^{-\beta}$, mit $\beta \sim 3$), dann flacher ($\beta \sim 2$) ab. Erkennbar sind ferner wegen des schmalen Produktionsbereichs die Maxima der zwei- und dreifachen Teilchen bei $r = \sqrt[3]{2} \cdot 1.2 \cdot 10^{-7}$ cm $= 1.52 \cdot 10^{-7}$ cm bzw. $r = \sqrt[3]{3} \cdot 1.2 \cdot 10^{-7}$ cm $= 1.73 \cdot 10^{-7}$ cm. Darüber verschwinden die Maxima im steilen Abfall der Verteilungsfunktion.

Die Darstellung der Größenverteilung ergibt ein sekundäres Maximum, welches sich im Laufe der Zeit am Rande zum steilen Abfall zu jenen Teilchen hin ausbildet, die durch Koagulation kleinerer Teilchen zum ersten Male gebildet werden. Dieses Maximum verschiebt sich zusammen mit dem steilen Abfall zu immer größeren Teilchen hin, zuerst relativ rasch, dann immer langsamer, und verstärkt sich dabei. Die Rechnung wird solange geführt, bis sich das sekundäre Maximum aus dem betrachteten Bereich des Kondensationsaerosols von 10^{-7} bis 10^{-5} cm entfernt hat und damit mit dem bei Anwesenheit großer Teilchen vorhandenen Maximum bei 10^{-5} cm verschmilzt. Dies ist bei der vorliegenden Produktion von $10^6 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ nach etwa 10^5 s oder 1 d der Fall.

Bei einem weiteren Verschieben des sekundären Maximums durch fortlaufende Produktion der Cluster ändert sich die Größenverteilung in dem betrachteten Bereich nur noch unwesentlich. Man kann daher in diesem Bereich von einem quasi-stationären Zustand sprechen. Dies bedeutet, daß in jedem Radienintervall pro Zeiteinheit ebenso viele Teilchen gebildet werden, wie durch Koagulation wieder verschwinden. Wir erhalten für den quasi-stationären Zustand bei der vorgegebenen Produktion folgende Konzentrationen:

Teilchengesamtkonzentration	$2.157 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$
Teilchenkonz. im Bereich 10^{-7} bis 10^{-5} cm	$2.154 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$
Teilchenkonz. im Bereich $\geq 10^{-5}$ cm	$2.707 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$.

Tabelle 4 gibt die Größenverteilungsfunktionen $f(r,t)$ und $f_1(r,t)$ im quasi-stationären Zustand, ferner die zugehörigen kumulativen Spektren

$$n(r,t) = \int_r^{\infty} f(x,t) dx \quad (11.1)$$

und

$$v(r,t) = \int_r^{\infty} \frac{4\pi}{3} x^3 f(x,t) dx \quad (11.2)$$

In den Abbildungen 8 und 9 sind diese kumulativen Spektren für den quasi-stationären Zustand dargestellt. Es zeigt sich dabei, daß das Gesamtvolumen (bzw. die Gesamtmasse) des Aerosols in der Hauptsache durch die großen Teilchen geliefert wird, während die Teilchenkonzentration ihren Hauptanteil im Gebiet der kleinsten Teilchen besitzt.

Wir übertragen nun diese Ergebnisse auf das Reinluftaerosol. Hierbei muß man beachten, daß die Konzentration der großen Teilchen (mit Radien $\geq 10^{-5}$ cm) im Reinluftaerosol etwa zwischen 100 und 300 pro cm^3 schwankt. Wählen wir der Einfachheit halber als Mittelwert 270 Teilchen pro cm^3 , so muß nach (2.19) die Produktionsrate der Cluster um den Faktor 10^4 erniedrigt werden, damit sich zwischen dem Kondensationsaerosol, welches in Reinluft durch GPC-Reaktionen entsteht, und den dort stets vorhandenen großen Teilchen ein dynamisches Gleichgewicht einstellt, dessen Größenverteilung dem quasistationären Zustand aus Abbildung 7 entspricht. Abbildung 10 zeigt noch einmal diese Verteilung mit den geänderten Zahlenwerten. Die Produktion liegt jetzt also bei 100 Teilchen pro cm^3 und Sekunde mit gleich schmaler Verteilung um $1.2 \cdot 10^{-7}$ cm wie bisher. Eine höhere Produktionsrate würde allein im Bereich $r \geq 10^{-5}$ cm schon mehr Teilchen nur durch Koagulation der Cluster liefern, als in diesem Bereich bei Messungen gefunden wurde.

Für die Einstellung des quasi-stationären Zustandes im gesamten Bereich von 10^{-7} bis 10^{-5} cm Radius wird in diesem Falle entsprechend (2.19) eine Zeit benötigt, welche um den Faktor 10^2 größer ist, als oben angegeben, also bei 10^7 s oder etwa 1 a liegt. Dies ist ein Zeitraum, welcher die für meteorologische Abläufe charakteristische Zeit (etwa 10 Tage) wesentlich übersteigt. Das Gleichgewicht stellt sich jedoch im unteren Radienbereich von 10^{-7} bis 10^{-6} cm wesentlich schneller ein, wie es sich im folgenden zeigen wird.

Um den Einfluß der in der Atmosphäre auftretenden Schwankungen der Konzentration der großen Teilchen (deren charakteristische Zeit wie oben erwähnt bei mehreren Tagen liegt) auf die Größenverteilung des Kondensationsaerosols zu studieren, wurde für den hier interessierenden Fall des Reinluftaerosols das Verhalten dieser Verteilung beim Hinzufügen einer statischen Verteilung von großen Teilchen untersucht. Dazu wurde ausgehend von der quasi-stationären Größenverteilung für ein atmosphärisches Kondensationsaerosol bei Abwesenheit großer Teilchen entsprechend Abbildung 10 (Produktionsrate der Cluster $\alpha = 100 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, Teilchengesamtkonzentration $2.157 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$, Teilchenkonzentration im Bereich 10^{-7} bis 10^{-5} cm $2.154 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$, Teilchenkonzentration im Bereich $\geq 10^{-5}$ cm 270 cm^{-3}) die dabei erreichte Verteilung und damit Konzentration der großen Teilchen (größer als 10^{-5} cm) um einen variablen Faktor β erhöht und dann festgehalten.

Abbildung 11 zeigt das zeitliche Verhalten der Größenverteilung des Kondensationsaerosols im Bereich 10^{-7} bis 10^{-5} cm für die Fälle $\beta = 2$ und $\beta = 10$. Wie nach der Form der Koagulationsmatrix $K(r_i, r_j)$ zu erwarten war, erfolgt durch rasche Anlagerung der kleinen Teilchen an die überschüssigen großen in kurzer Zeit ein starker Einbruch im Bereich des Kondensationsaerosols, der schon für $\beta = 2$ zu einer Lücke in der Größenverteilung zwischen $5.0 \cdot 10^{-7}$ und 10^{-5} cm führt und im Falle $\beta = 10$ den gesamten Bereich zwischen produzierten Teilchen und großen Teilchen ausräumt. In diesem Fall werden also pro

r (cm)	$f(r,t)$ (cm ⁻⁴)	$f_1(r,t)$ (cm ⁻³)	$n(r,t)$ (cm ⁻³)	$v(r,t)$
1.000E-07	0	0	2.157E 07	7.669E-10
1.200E-07	6.755E 14	1.866E 08	1.502E 07	7.669E-10
1.400E-07	1.790E 14	5.769E 07	5.840E 06	7.668E-10
1.600E-07	1.046E 14	3.854E 07	3.634E 06	7.668E-10
1.800E-07	4.727E 13	1.959E 07	2.330E 06	7.667E-10
2.200E-07	1.743E 13	8.829E 06	1.162E 06	7.667E-10
2.600E-07	8.006E 12	4.793E 06	6.815E 05	7.667E-10
3.000E-07	4.199E 12	2.901E 06	4.467E 05	7.666E-10
3.500E-07	2.142E 12	1.726E 06	2.946E 05	7.666E-10
4.000E-07	1.216E 12	1.120E 06	2.131E 05	7.666E-10
4.500E-07	7.484E 11	7.755E 05	1.651E 05	7.666E-10
5.000E-07	4.911E 11	5.655E 05	1.346E 05	7.666E-10
6.000E-07	2.461E 11	3.399E 05	9.934E 04	7.666E-10
7.000E-07	1.414E 11	2.279E 05	8.052E 04	7.665E-10
8.000E-07	8.959E 10	1.650E 05	6.921E 04	7.665E-10
9.000E-07	6.104E 10	1.265E 05	6.179E 04	7.665E-10
1.000E-06	4.396E 10	1.012E 05	5.660E 04	7.665E-10
1.200E-06	2.593E 10	7.165E 04	4.981E 04	7.664E-10
1.400E-06	1.710E 10	5.511E 04	4.558E 04	7.664E-10
1.600E-06	1.217E 10	4.485E 04	4.270E 04	7.664E-10
1.800E-06	9.164E 09	3.798E 04	4.058E 04	7.663E-10
2.200E-06	5.863E 09	2.970E 04	3.764E 04	7.662E-10
2.600E-06	4.142E 09	2.480E 04	3.567E 04	7.661E-10
3.000E-06	3.124E 09	2.158E 04	3.423E 04	7.660E-10
3.500E-06	2.337E 09	1.883E 04	3.288E 04	7.658E-10
4.000E-06	1.832E 09	1.688E 04	3.184E 04	7.656E-10
4.500E-06	1.485E 09	1.539E 04	3.102E 04	7.653E-10
5.000E-06	1.233E 09	1.420E 04	3.034E 04	7.650E-10
6.000E-06	8.958E 08	1.238E 04	2.929E 04	7.643E-10
7.000E-06	6.785E 08	1.094E 04	2.851E 04	7.634E-10
8.000E-06	5.267E 08	9.701E 03	2.791E 04	7.623E-10
9.000E-06	4.144E 08	8.588E 03	2.744E 04	7.611E-10
1.000E-05	3.283E 08	7.559E 03	2.707E 04	7.598E-10
1.200E-05	1.384E 09	3.823E 04	2.533E 04	7.495E-10
1.400E-05	2.226E 09	7.177E 04	2.159E 04	7.142E-10
1.600E-05	2.385E 09	8.787E 04	1.692E 04	6.478E-10
1.800E-05	2.248E 09	9.317E 04	1.225E 04	5.515E-10
2.200E-05	1.396E 09	7.074E 04	4.876E 03	3.077E-10
2.600E-05	5.361E 08	3.209E 04	1.136E 03	9.787E-11
3.000E-05	0	0	1.465E-03	6.776E-20

Tab. 4

Zeiteinheit genauso viele Cluster produziert, wie durch Anlagerung an die großen Teilchen wieder verschwinden. Im Bereich des Kondensationsaerosols besitzt die Größenverteilung dann nur noch ein scharfes Maximum an der Stelle der Teilchenproduktion.

Das dynamische Gleichgewicht wird im Bereich kleiner Radien bei $\beta = 2$ nach etwa 10^5 s oder 1 d erreicht, bei $\beta = 10$ schon nach etwa 10^4 s. Die Ausräumung des Zwischenbereichs dauert jedoch erheblich länger. Immerhin sind diese Zeiten auch im Falle des Reinluftaerosols noch klein oder jedenfalls vergleichbar mit den Zeiten meteorologischer Entwicklungen. Daher muß man also je nach den meteorologischen Bedingungen große Unterschiede der Größenverteilung im Bereich der Kondensationsaerosole erwarten, wobei man annehmen darf, daß wenigstens im Bereich zwischen 10^{-7} und 10^{-6} cm ein dynamisches Gleichgewicht herrscht. Messungen der Größenverteilung des Backgroundaerosols im Bereich kleiner Radien mit Hilfe von Kondensationskernzählern werden daher sehr unterschiedliche Werte liefern. Stets müssen sie jedoch ein Maximum im Bereich der Teilchenproduktion aufweisen.

Abbildung 12 zeigt die sich einstellenden stationären Größenverteilungen des Reinluftaerosols für variables β . Auch hier erkennt man gut, wie empfindlich die Größenverteilung des Kondensationsaerosols gegenüber Schwankungen im Bereich der großen Teilchen ist. Für große Werte von β zerfällt das Größenspektrum in zwei Anteile um die zwei Radien $r_1 = 10^{-7}$ cm und $r_2 = 10^{-5}$ cm. Dann ist die Anlagerung der kleinen an die großen Teilchen der allein wichtige Prozeß. Die Koagulationsgleichung (2.12) entartet daher näherungsweise zu einer Differentialgleichung für die Konzentration n_1 der kleinen Teilchen als Funktion der konstanten Konzentration $n_2(\beta)$ der großen. Dies steht in Analogie zur bekannten Gleichung für die Anlagerung von Ionen an Aerosolteilchen (JUNGE, 1955; BRICARD et al., 1966). Es gilt

$$\frac{dn_2}{dt} = \alpha - \frac{1}{2} K_{11} n_1^2 - K_{12} n_1 n_2 \quad (11.3)$$

Im stationären Zustand ist $\frac{dn_1}{dt} = 0$, also

$$\alpha = \frac{1}{2} K_{11} n_1^2 + K_{12} n_1 n_2 \quad (11.4)$$

Tabelle 5 gibt die Werte von n_1 und n_2 für verschiedenes β . Für genügend großes β ist $\frac{1}{2} \cdot K_{11} n_1^2$ gegen α zu vernachlässigen. Es gilt dann

$$n_1 = \frac{\alpha}{K_{12} \cdot n_2} \quad (11.5)$$

Abbildung 13 zeigt die Abhängigkeit $n_1 = n_1(n_2)$ für variables β . Dabei wird für alle Werte von β n_1 gleich der Teilchenkonzentration für Radien im Bereich 10^{-7} bis 10^{-5} cm gesetzt und n_2 gleich der entsprechenden Konzentration der Teilchen mit Radien größer als 10^{-5} cm. Die sich nach (11.5) ergebende umgekehrte Proportionalität ist für $\beta \geq 2$ gut erfüllt.

β	$n_1 (\text{cm}^{-3})$	$n_2 (\text{cm}^{-3})$
1.0	$2.15 \cdot 10^5$	$2.70 \cdot 10^2$
1.5	$1.71 \cdot 10^5$	$4.04 \cdot 10^2$
2.0	$1.34 \cdot 10^5$	$5.39 \cdot 10^2$
5.0	$5.69 \cdot 10^4$	$1.35 \cdot 10^3$
10.0	$2.87 \cdot 10^4$	$2.70 \cdot 10^3$

Tab. 5

Für $\beta = 10$ berechnen wir mit Hilfe von (11.5) die Koagulationskonstante K_{12} und vergleichen sie zur Kontrolle mit dem aus Tabelle 1 zu entnehmenden Wert. Dazu setzen wir $r_1 = 1.2 \cdot 10^{-7}$ cm und $r_2 = 1.6 \cdot 10^{-5}$ cm, lassen also die beiden für die

zwei Bereiche repräsentativen Radien mit den jeweiligen Maxima der Verteilungsfunktion zusammenfallen. Der nach (8.31) entsprechend der Tabelle 1 berechnete Wert für die Koagulationsfunktion ist

$$K(1.2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}, 1.6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}) = 1.2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}.$$

Aus (11.5) ergibt sich mit den Zahlenwerten der Tabelle 5 und $\alpha = 100 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$

$$K_{12} = \frac{\alpha}{n_1 \cdot n_2} = 1.3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}.$$

Dies ist eine gute Übereinstimmung.

Wir sehen aus diesen Rechnungen, daß nur für $\beta \sim 1$ das Größenspektrum des Reinfluftaerosols keine Lücke aufweist. Für die Aufrechterhaltung der geschlossenen Größenverteilung ist bei einer Konzentration der großen Teilchen $n_2 = 270 \text{ cm}^{-3}$ eine Produktionsrate der Cluster von $\alpha = 100 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ notwendig.

Ionen-Molekülreaktionen allein können in Reinfluft diese relativ hohe Produktionsrate nicht erklären, da die Rate, mit der die Kleinionen in der Atmosphäre erzeugt werden, nur bei etwa 10 pro cm^3 und Sekunde liegt und sicher nicht alle Kleinionen sich zu Aerosolteilchen konvertieren lassen. Es muß also eine zusätzliche Produktion durch homogene Gasreaktionen angenommen werden. Dies gilt auch dann noch, wenn man die Konzentration der großen Teilchen nochmals um den Faktor $\sqrt{10}$ senkt, sie also zu etwa $n_2 = 85 \text{ cm}^{-3}$ annimmt. Nach (2.19) ist dann zur Aufrechterhaltung einer lückenlosen Größenverteilung immer noch eine Produktionsrate von $\alpha = 10 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ erforderlich.

Anders wird dieses Bild jedoch, wenn wir von der Annahme abgehen, daß die Größe der Embryos bei 10^{-7} cm liegt, und statt dessen größere Embryos annehmen. Bereits in Tabelle 3 haben wir

gesehen, daß zur Aufrechterhaltung der quasi-stationären Größenverteilung die maximalen Produktionsraten $\alpha(r_a)$ der Teilchen vom Radius r_a wesentlich geringer sind, falls $r_a > r_u$. Sie nehmen nach (10.17) mit der dritten Potenz von r_a ab. Dies legt nahe, daß bei einer Anwesenheit von 270 großen Teilchen pro cm^3 eine wesentlich geringere Produktionsrate elementarer Einheiten erforderlich ist, falls die Größe dieser Embryos über 10^{-7} cm liegt. Das soll im nächsten Paragraphen untersucht werden.

§ 12. Größe der Embryos und Größenverteilung

Bei den bisherigen Rechnungen wurde für die Bildung des Kondensationsaerosols eine laufende Produktion von Embryos angenommen, deren Größe - mit geringer Abweichung - bei einem mittleren Radius von $1.2 \cdot 10^{-7}$ cm liegt. Diese Annahme wurde damit begründet, daß es sich bei den durch Reaktionen in der Gasphase entstandenen elementaren Einheiten, aus denen sich durch Koagulation das Aerosol aufbaut, um eine Aneinanderlagerung weniger Moleküle handelt, sie also nur einen Radius von einigen Å haben können. Diese Molekülaggregate können nur durch die Koagulation bereits Größen erreichen, bei denen sie z.B. als aktive Wolkenkerne wirken (VOHRA et al., 1971a). Dennoch entstehen viele Kondensationsaerosole nicht allein durch das Wachstum der Embryos durch Koagulation, sondern auch durch zusätzliche Kondensation von Molekülen aus der Gasphase an die Molekülaggregate. In einem solchen Fall kann das Wachstum der Aerosolteilchen bis in den Größenbereich der AITKEN-Kerne sogar überwiegend durch die Kondensation bestimmt werden, obwohl auch die Koagulation dabei wirksam ist. Die Wachstumsgeschwindigkeit ist dann wesentlich höher als bei der Koagulation, wenigstens im Bereich kleiner Radien.

Man kann diesen Vorgang in erster Näherung quantitativ dadurch behandeln, daß man von elementaren Einheiten ausgeht, deren mittlerer Radius r_m erheblich über dem Radius der Cluster liegt, und verlangt, daß das Größenwachstum der Cluster für Radien unterhalb r_m durch die Kondensation von Molekülen aus der Gasphase, oberhalb von r_m durch die Koagulation bestimmt wird. Da in dieser Arbeit nur die Koagulation quantitativ behandelt wird, liegt es daher nahe, von einer laufenden Produktion von Embryos der Größe r_m auszugehen und die sich dabei einstellende Größenverteilung zu betrachten; r_m kann dabei zwischen 10^{-7} und etwa 10^{-6} cm liegen. Diese Annahme gestattet es uns außerdem, die Abhängigkeit von Produktionsrate, Konzentration und Größenverteilung der Kondensationsaerosole in Reinluft von der Größe der laufend produzierten elementaren Einheiten zu untersuchen.

Wir wählen als Beispiel für die numerische Rechnung $r_m = 3.5 \cdot 10^{-7}$ cm und setzen für die Produktion $\alpha(r)$ eine normierte Kurve entsprechend (10.3) an. Die Breite der Kurve geben wir durch

$$\sqrt{2} \cdot \sigma = 0.5 \cdot 10^{-7} \text{ cm} \quad (12.1)$$

vor. Demnach ist

$$\alpha(r) = \alpha \cdot g(r-r_u) \cdot \theta(r-r_u) \quad (12.2)$$

mit $r_u = 3.0 \cdot 10^{-7}$ cm. Für das pro Zeit- und Volumeneinheit produzierte Aerosolteilchenvolumen erhält man nach (10.5) durch numerische Integration

$$\dot{v} = 1.916 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot \alpha \quad (12.3)$$

Es soll wieder genauso groß sein, wie in § 10 bei der Produktion von Embryos mit einem mittleren Radius von $1.2 \cdot 10^{-7}$ cm, also $7.826 \cdot 10^{-15} \text{ s}^{-1}$. Mit dieser Forderung erhalten wir für die Produktionsrate

$$\alpha = 4.084 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

Wir diskutieren nun die Rechenergebnisse für die Anfangsbedingung (10.14).

Abbildung 14 zeigt den zeitlichen Verlauf der Teilchenkonzentration n . $n(t)$ wächst zunächst mit einer Rate von $4.084 \cdot 10^4$ Teilchen pro cm^3 und Sekunde an, erreicht dann nach 375 s den maximalen Wert $n_{\text{max}} = 6.76 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ und fällt anschließend auf den asymptotischen Wert $n_{\infty} = 4.29 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ ab. Für den Quotienten $q = n_{\text{max}}/n_{\infty}$ ergibt sich $q = 1.58$, also ein Wert, der entsprechend den Ausführungen in § 10 kleiner ist als der bei einer Produktion von Teilchen mit dem mittleren Radius $1.2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$.

Abbildung 15 zeigt den zugehörigen zeitlichen Verlauf der Größenverteilung des Kondensationsaerosols bei Abwesenheit großer Teilchen bis zur Erreichung des quasi-stationären Zustands im Bereich von 10^{-7} bis 10^{-5} cm . Sie zeigt eine der Abbildung 7 durchaus ähnliche Form. Für den quasi-stationären Zustand erhalten wir folgende Konzentrationen:

Teilchengesamtkonzentration	$4.286 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$
Teilchenkonz. im Bereich 10^{-7} bis 10^{-5} cm	$4.255 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$
Teilchenkonz. im Bereich $\geq 10^{-5} \text{ cm}$	$3.145 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$

Tabelle 6 (S. 91) gibt die Größenverteilungsfunktionen $f(r,t)$ und $f_1(r,t)$ im quasi-stationären Zustand, ferner die zugehörigen kumulativen Spektren $n(r,t)$ und $v(r,t)$.

Wiederum zeigt es sich, daß die Gesamtmasse des Aerosols in der Hauptsache durch die großen Teilchen geliefert wird, während die Teilchenkonzentration ihren Hauptanteil im Gebiet der kleinsten Teilchen besitzt.

Übertragen wir diese Ergebnisse auf das Reinluftaerosol und wählen wir als Konzentration der großen Teilchen (mit Radien $\geq 10^{-5} \text{ cm}$) 315 pro cm^3 , so muß die Produktionsrate der Cluster nach (2.19) wieder um den Faktor 10^4 erniedrigt werden, damit sich zwischen dem Kondensationsaerosol und den großen

Teilchen ein dynamisches Gleichgewicht einstellt, dessen Größenverteilung dem quasi-stationären Zustand aus Abbildung 15 entspricht. Für die Aufrechterhaltung einer geschlossenen Größenverteilung ist also in diesem Falle bei einer Konzentration von 315 großen Teilchen pro cm^3 eine Produktionsrate elementarer Einheiten von etwa $\alpha = 4 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ notwendig. Dies stellt eine gute Übereinstimmung mit den Werten $\alpha(r_a)$ in Tabelle 3 dar. Wir kommen damit zu dem Ergebnis, daß die Produktionsrate der Embryos zur Aufrechterhaltung einer geschlossenen Größenverteilung von Kondensationsaerosol und großen Teilchen im Reinluftaerosol umso kleiner wird, je größer diese Embryos sind. Die obige Rate kann allein durch Ionen-Molekülreaktionen erklärt werden.

Schließlich untersuchen wir noch den Fall, daß eine Produktion von Teilchen mit zwei verschiedenen Größen vorliegt. Mit dieser Annahme erhält man für die Größenverteilung ein Linien- bzw. Bandenspektrum, wie man es im Größenionenspektrum des Aerosols findet (JUNGE, 1952). Wir wählen, um mit den bisherigen Ergebnissen vergleichen zu können, für die beiden Größengruppen die mittleren Radien $r_{m1} = 1.2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$ und $r_{m2} = 3.5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$ sowie für die Produktionsfunktion $\alpha(r)$ den Ansatz

$$\alpha(r) = \alpha_1 g_1(r-r_{u1}) \theta(r-r_{u1}) + \alpha_2 g_2(r-r_{u2}) \theta(r-r_{u2}) \quad (12.4)$$

wobei $g(x)$ normierte Kurven entsprechend (10.3) sind. Die Breiten der Kurven geben wir durch

$$\sqrt{2} \sigma_1 = 0.2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}, \quad \sqrt{2} \sigma_2 = 0.5 \cdot 10^{-7} \text{ cm} \quad (12.5)$$

vor. Demnach ist $r_{u1} = 1.0 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$ und $r_{u2} = 3.0 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$. Für das pro Zeit- und Volumeneinheit produzierte Aerosolteilchen-volumen erhält man aus (10.6) und (12.3)

$$\dot{v} = 7.826 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3 \cdot \alpha_1 + 1.916 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot \alpha_2 \quad (12.6)$$

r (cm)	f(r,t) (cm ⁻⁴)	f ₁ (r,t) (cm) ⁻³	n(r,t) (cm ⁻³)	v(r,t)
1.000E-07	0	0	4.286E 06	5.851E-10
1.200E-07	0	0	4.286E 06	5.851E-10
1.400E-07	0	0	4.286E 06	5.851E-10
1.600E-07	0	0	4.286E 06	5.851E-10
1.800E-07	0	0	4.286E 06	5.851E-10
2.200E-07	0	0	4.286E 06	5.851E-10
2.600E-07	0	0	4.286E 06	5.851E-10
3.000E-07	0	0	4.286E 06	5.851E-10
3.500E-07	4.720E 13	3.804E 07	3.119E 06	5.849E-10
4.000E-07	1.051E 13	9.681E 06	1.560E 06	5.846E-10
4.500E-07	9.315E 12	9.652E 06	1.175E 06	5.844E-10
5.000E-07	4.193E 12	4.828E 06	8.681E 05	5.843E-10
6.000E-07	2.059E 12	2.845E 06	5.699E 05	5.841E-10
7.000E-07	1.142E 12	1.840E 06	4.159E 05	5.839E-10
8.000E-07	7.040E 11	1.297E 06	3.258E 05	5.838E-10
9.000E-07	4.693E 11	9.724E 05	2.682E 05	5.836E-10
1.000E-06	3.313E 11	7.629E 05	2.287E 05	5.835E-10
1.200E-06	1.876E 11	5.183E 05	1.785E 05	5.832E-10
1.400E-06	1.193E 11	3.846E 05	1.485E 05	5.829E-10
1.600E-06	8.228E 10	3.031E 05	1.286E 05	5.827E-10
1.800E-06	6.020E 10	2.495E 05	1.145E 05	5.824E-10
2.200E-06	3.669E 10	1.859E 05	9.566E 04	5.817E-10
2.600E-06	2.533E 10	1.516E 05	8.347E 04	5.810E-10
3.000E-06	1.899E 10	1.312E 05	7.470E 04	5.802E-10
3.500E-06	1.412E 10	1.138E 05	6.651E 04	5.791E-10
4.000E-06	1.101E 10	1.014E 05	6.027E 04	5.777E-10
4.500E-06	8.887E 09	9.209E 04	5.533E 04	5.761E-10
5.000E-06	7.361E 09	8.475E 04	5.128E 04	5.743E-10
6.000E-06	5.346E 09	7.386E 04	4.500E 04	5.700E-10
7.000E-06	4.085E 09	6.585E 04	4.033E 04	5.646E-10
8.000E-06	3.229E 09	5.948E 04	3.669E 04	5.582E-10
9.000E-06	2.582E 09	5.351E 04	3.380E 04	5.508E-10
1.000E-05	2.224E 09	5.122E 04	3.145E 04	5.423E-10
1.200E-05	3.259E 09	9.004E 04	2.606E 04	5.115E-10
1.400E-05	3.767E 09	1.214E 05	1.880E 04	4.440E-10
1.600E-05	3.124E 09	1.151E 05	1.184E 04	3.457E-10
1.800E-05	2.188E 09	9.068E 04	6.513E 03	2.369E-10
2.200E-05	6.176E 08	3.129E 04	1.217E 03	6.813E-11
2.600E-05	6.856E 07	4.105E 03	9.524E 01	7.919E-12
3.000E-05	0	0	1.221E-04	1.355E-20

Tab. 6

Es soll wiederum $7.826 \cdot 10^{-15} \text{ s}^{-1}$ betragen und gleichmäßig - d.h. je zur Hälfte - auf die beiden Größengruppen verteilt sein. Mit dieser Forderung erhalten wir:

$$\alpha_1 = 5.0 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$\alpha_2 = 2.042 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Abbildung 16 zeigt den zeitlichen Verlauf der Teilchenkonzentration n . $n(t)$ wächst zunächst mit einer Rate von $5.204 \cdot 10^5$ Teilchen pro cm^3 und Sekunde an, erreicht nach 120 s den maximalen Wert $n_{\text{max}} = 2.76 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$ und fällt anschließend auf einen asymptotischen Wert wieder ab.

Abbildung 17 zeigt den zugehörigen zeitlichen Verlauf der Größenverteilung des Kondensationsaerosols bei Abwesenheit großer Teilchen. Die zu erwartenden Maxima im Bereich der Teilchenproduktion sind deutlich ausgeprägt. Ansonsten zeigt die Größenverteilung wieder die aus Abbildung 7 bekannte Form.

ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSBEMERKUNGEN

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Koagulation und Größenverteilung von Kondensationsaerosolen, die in Reinluft wie im Labor durch laufende Produktion primärer Teilchen bei der spontanen Kondensation sowie in Gasreaktionen gebildet werden. Zur Bestimmung der Größenverteilungsfunktion wurde eine Gleichung aufgestellt - die Koagulationsgleichung mit Produktionsterm. Auch ohne Kenntnis der darin auftretenden Koagulationsfunktion ließen sich einige allgemeine Eigenschaften dieser Gleichung sowie geeignete Lösungsverfahren diskutieren. Eingehend wurde dann die Koagulationsfunktion betrachtet, für die sich im Größenbereich der Kondensationsaerosole als Folge der gaskinetischen Korrektur eine starke Abweichung von der kontinuumsmechanischen Behandlung ergab.

Mit dieser Koagulationsgleichung konnte zum ersten Male ein zeitlicher Verlauf der Aerosolteilchenkonzentration berechnet werden, der auch bei der Erzeugung von Kondensationsaerosolen im Labor immer wieder gefunden wurde, aber von der Lösung der SMOLUCHOWSKI'schen Koagulationsgleichung stark abweicht. Zwei Gründe wurden für diese Abweichung gefunden: erstens die geringe Größe der laufend produzierten Embryos, die eine gaskinetische Korrektur in der Koagulationsfunktion unbedingt erforderlich macht, und zweitens die untere Ansprechgrenze des Kondensationskernzählers bezüglich der Größe der AITKEN-Kerne. Beide Parameter beeinflussen entscheidend den zeitlichen Verlauf der Teilchenkonzentration, insbesondere das Verhältnis von maximalem und stationärem Wert der Konzentration. Es ist daher nicht möglich, vom Experiment her auf die Größe der Embryos zu schließen, solange die untere Ansprechgrenze der Kernzähler unbekannt ist. Bisher ist es aber nicht gelungen, diesen Grenzzadius experimentell verlässlich zu ermitteln. Von großer Bedeutung für das Ergebnis der Rechnungen war außerdem, wie ein Vergleich mit einer anderen Arbeit

zeigte, daß die Koagulationsgleichung hier für ein Radienintervall gelöst wurde, für das $r_o/r_u = 300$ ist, weil dadurch die Abhängigkeit der Koagulationsfunktion vom Radius erst richtig zur Auswirkung kommt.

In dieser Arbeit wird ferner zum ersten Male die zeitliche Entwicklung der Größenverteilung eines so gebildeten Kondensationsaerosols bestimmt, wobei speziell auf die Verhältnisse des Reinluftaerosols eingegangen wird. Es konnte gezeigt werden, daß sich die Verteilung wenigstens im unteren Radienbereich einem stationären Zustand nähert, also die laufende Produktion von Teilchen sich schließlich nur noch im Bereich der großen Teilchen bemerkbar macht. Die Größenverteilung eines Kondensationsaerosols reagiert aber sehr empfindlich auf Konzentrationsänderungen anwesender großer Teilchen, wie sie in der freien Atmosphäre bei einem Wechsel der Luftmasse möglich sind. Ein entsprechender Anstieg dieser Konzentration führt - wie die Rechnung zeigt - zu starken Einbrüchen bei der Größenverteilung im Bereich kleiner Radien und kann bei hinreichender Stärke und Zeitdauer das Gebiet zwischen den Radien der produzierten und der großen Teilchen völlig ausräumen. In jedem Falle findet man aber ein ausgeprägtes Maximum der Größenverteilung im Bereich des Radius der produzierten Teilchen, bei Produktion von Embryos verschiedener Größe ein entsprechendes Linien- bzw. Bandenspektrum. Die Geschwindigkeit der Änderung der Größenverteilung hängt natürlich stark von der Gesamtkonzentration des Aerosols ab. Hochverunreinigte Industrieaerosole werden sich rasch verändern, also schon nach kurzer Zeit (Größenordnung Minuten) ein dynamisches Gleichgewicht im unteren Radienbereich, d.h. zwischen 10^{-7} und 10^{-6} cm, erreichen. In Reinluftaerosolen mit den geringen Teilchenkonzentrationen wird der quasi-stationäre Zustand wohl kaum erreicht, allenfalls bei den kleinsten Teilchen, also unterhalb eines Radius von etwa $3 \cdot 10^{-7}$ cm. Messungen der Größenverteilung des Backgroundaerosols im Bereich der AITKEN-Kerne werden also keine stationäre Verteilung liefern und auch nur selten dem dynamischen

Gleichgewicht entsprechen, sondern je nach den meteorologischen Bedingungen starken Schwankungen unterworfen sein.

Der Abfall der quasi-stationären Größenverteilungen im Bereich der AUKEN-Kerne (vgl. die Abbildungen 7 u.15) ist gegenüber den Messungen in Reinluft viel zu steil. Man kann daraus schließen, daß unser einfaches Modell einer Produktion von Embryos einheitlicher Größe, bei dem eine zusätzliche Kondensation also nicht berücksichtigt ist, die wirklichen Verhältnisse nicht richtig beschreibt. Die Messungen zeigen in diesem unteren Radienbereich vermutlich ein verschmiertes Linienspektrum, wie es im § 12 in einer ersten Näherung berechnet wurde. Man darf daher annehmen, daß in der Natur der Anteil der homogenen Gasreaktionen an der Teilchenproduktion, die Embryos unterschiedlicher Größe liefern können, groß ist im Vergleich zu den Ionen-Molekülreaktionen.

Die vorliegende Arbeit wurde von Professor Dr. Ludwig Waldmann (Institut für Theoretische Physik der Universität Erlangen-Nürnberg) und Professor Dr. Christian Junge (Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz) angeregt und betreut. Für zahlreiche Diskussionen sei ihnen an dieser Stelle herzlich gedankt, ebenso der Rechengruppe des MPI für die Beratung bei der Erstellung des Rechenprogramms.

Die Durchführung der Arbeit wurde von der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (im Rahmen des Sonderforschungsgebietes 73 - Atmosphärische Spurenstoffe) finanziell unterstützt.

LITERATURVERZEICHNIS

- ABEL, N.; JAENICKE, R.; JUNGE, C.; KANTER, H.; RODRIGUEZ GARCIA PRIETO, P.; SEILER, W. (1969): Luftchemische Studien am Observatorium Izaña (Teneriffa).
Met. Rundschau 22, 158 - 167
- ARENDT, P.; KALLMANN, H. (1926): Über den Mechanismus der Aufladung von Nebeltröpfchen.
Z. Physik 35, 421 - 441
- BAUST, E. (1967): Die Anlagerung von radioaktiven Atomen und Ionen an Aerosolteilchen.
Z. Physik 199, 187 - 206
- BECKER, R.; DÖRING, W. (1935): Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen.
Ann. Physik 24, 719 - 752
- BRICARD, J. (1962): La fixation des petits ions atmosphériques sur les aérosols ultra-fins.
Geof. Pura e Appl. 51, 237 - 242
- BRICARD, J.; PRADEL, J. (1966): Electric charge and radioactivity of natural occurring aerosols.
"Aerosol Science" (Editor: C.N. Davies), Academic Press, London, pp. 87 - 109
- BRICARD, J.; BILLARD, F.; MADELAINE, G. (1968): Formation and evolution of nuclei of condensation that appear in air initially free of aerosols.
J. Geophys. Res. 73, 4487 - 4496

- BRICARD, J.; MADELAINE, G.J.; VIGLA, D. (1969): The formation and evolution of aerosols generated through the action of ultraviolet and solar radiation. Proc. 7th Int. Conf. Cond. Ice Nuclei, Prague - Vienna, September 18 - 24, pp. 173 - 177
- BRICARD, J.; CABANE, M.; MADELAINE, G.J.; VIGLA, D. (1971): Production d'aerosols en relation avec la photo-oxydation de l'anhydride sulfureux. J. Aerosol Sci. 2, 275 - 280
- CHRISTOV, C. (1957): Über die Wanderung der Moleküle in einem Gasgemisch. Acta Physica Acad. Sci. Hungariae 7, 67 - 85
- COX, R.A.; PENKETT, S.A. (1970): The photo-oxidation of sulphur dioxide in sunlight. Atmosph. Environment 4, 425 - 433
- DAVIES, C.N. (1970): Diffusion of aerosols in filters. Atmosph. Environment 4, 592
- DUNHAM, S.B. (1960): Detection of photochemical oxidation of sulphur dioxide by condensation nuclei techniques. Nature 188, 51 - 52
- DUNHAM, S.B. (1966): Production of nuclei by chemical supersaturation. J. Rech. Atmosph. 2, 331 - 340
- EPSTEIN, P.S. (1924): On the resistance experienced by spheres in their motion through gases. Phys. Rev. 23, 710 - 733
- EVANS, G.R.; RODDY, A.F. (1969): The condensation nuclei formed in polluted air by ultraviolet radiation whose wavelength are longer than 2900 Å. Proc. 7th Int. Conf. Cond. Ice Nuclei, Prague - Vienna, September 18 - 24, pp. 369 - 373

- FRENKEL, J. (1946): "Kinetic theory of liquids", At the Clarendon Press, Oxford.
- FUCHS, N.A. (1934): Zur Theorie der Koagulation.
Z. Phys. Chemie 171 A, 199 - 208
- FUCHS, N.A. (1963): On the stationary charge distribution on aerosol particles in a bipolar ionic atmosphere.
Geof. Pura e Appl. 56, 185 - 193
- FUCHS, N.A. (1964): "The mechanics of aerosols", Pergamon Press Ltd., Oxford - London
- FUCHS, N.A.; SUTUGIN, A.G. (1965): Coagulation rate of highly dispersed aerosols.
J. Coll. Interf. Sci. 20, 492 - 500
- FUCHS, N.A.; SUTUGIN, A.G. (1969): "Die hochdispersen Aerosole", Verlag der Akad. d. Wissenschaften, Moskau
- GRAD, H. (1949): On the kinetic theory of rarefied gases.
Comm. Pure Appl. Math. 2, 331 - 407
- HIDY, G.M.; BROCK, J.R. (1970): "The dynamics of aerocolloidal systems", Pergamon Press, New York
- HIRTH, J. (1963): Ann. New York Acad. Sci. 101, 805
- JUNGE, C. (1952): Gesetzmäßigkeiten in der Größenverteilung atmosphärischer Aerosole über dem Kontinent.
Ber. Deutsch. Wetterdienst. US-Zone 35, 261 - 277
- JUNGE, C. (1955): The size distribution and aging of natural aerosols as determined from electrical and optical data on the atmosphere.
J. Meteorology 12, 13 - 25

- JUNGE, C.E. (1963): "Air chemistry and radioactivity", Int. Geophys. Series Vol. 4, Academic Press, New York
- JUNGE, C.; JAENICKE, R. (1971): New results in background aerosol studies from the Atlantic expedition of the R.V. METEOR, Spring 1969.
J. Aerosol Sci. 2, 305 - 314
- KENNARD, E.H. (1938): "Kinetic theory of gases", Int. Series in Pure and Applied Physics, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York
- KNUDSEN, M.; WEBER, S. (1911): Luftwiderstand gegen die langsame Bewegung kleiner Kugeln.
Ann. Physik 36, 981 - 994
- LASSEN, L.; RAU, G. (1960): Die Anlagerung radioaktiver Atome an Aerosole (Schwebstoffe).
Z. Physik 160, 504 - 519
- LOTHE, J.; POUND, G.M. (1962): Reconsiderations of nucleation theory.
J. Chem. Phys. 36, 2080 - 2085
- MARCUS, A. (1965): Unpubl. Notes
Rand Corp., Santa Monica, Calif.
- MARTYNOV, G.A.; BAKANOV, S.P. (1961): Solution of the kinetic equation for coagulation.
"Research in Surface Forces" (Editor: B. Derjaguin), New York, pp. 182 - 190
- MCLEOD, J.B. (1962): On an infinite set of nonlinear differential equations.
Quart. J. Math. Oxford 13, 119 - 128 und 193 - 205

- MCLEOD, J.B. (1964): On a scalar transport equation.
Proc. London Math. Soc. 14, 445 - 458
- MELZAK, Z.A.; HITSCHFELD, W. (1953): A mathematical treatment
of random coalescence.
Geoph. Res. Div., Air Force Cambridge Res. Center AMC,
Contr. No. AF-19 (122)-217, Sci. Rep. MW-11
- MELZAK, Z.A. (1957): A scalar transport equation.
Transactions Americ. Math. Soc. 85, 547 - 560
- MILLIKAN, R.A. (1923): The general law of fall of a small
spherical body through a gas, and its bearing upon
the nature of molecular reflection from surfaces.
Phys. Rev. 22, 1 - 23
- MOCKROS, L.F.; QUON, J.E.; HJEMFELT, A.T. (1967): Coagulation
of a continuously reinforced aerosol.
J. Coll. Interf. Sci. 23, 90 - 98
- MOHNEN, V. (1966): Untersuchungen über die Anlagerung von neu-
tralen und elektrisch geladenen Emanations-Folgepro-
dukten an Aerosole.
Dissertation, Universität München
- MOHNEN, V.A.; LODGE, J.P. jr. (1969): General review and sur-
vey of gas-to-particle conversions.
Proc. 7th Int. Conf. Cond. Ice Nuclei, Prague - Vienna,
September 18 - 24, pp. 69 - 91
- MOHNEN, V.A. (1970): Preliminary results on the formation of
negative small ions in the troposphere.
J. Geophys. Res. 75, 1717 - 1721

- MOHNEN, V.A. (1971): Discussion of the formation of major positive and negative ions up to the 50 km level. Pure Appl. Geophys. (PAGEOPH) 84, 141 - 151
- MORGENSTERN, D. (1955): Analytical studies related to the Maxwell-Boltzmann equation. J. Rat. Mech. and Anal. 4, 533 - 555
- MÜLLER, H. (1928): Zur allgemeinen Theorie der raschen Koagulation. Kolloid-chem. Beihefte 27, 223 - 250
- NATANSON, G.I. (1960): On the theory of the charging of amicroscopic aerosol particles as a result of capture of gas ions. (Engl. transl.) Sov. Phys., Techn. Phys. 5, 538 - 551
- PORSTENDÖRFER, J. (1968): Die experimentelle Bestimmung der Koeffizienten der Anlagerung der neutralen und elektrisch geladenen Radon-Folgeprodukten an Aerosole. Z. Physik 217, 136 - 149
- PSHENAI-SEVERIN, S.V. (1954): Distribution of particles according to size in a dispersion system during the process of coagulation. (in Russian) Dokl. An. SSSR, 865 - 868
- SCEP-Report (1970): Man's impact on the global environment. The MIT Press, Cambridge, Massachusetts.
- SCHOLZ, F. (1969): The production of nuclei by photochemical decomposition of hydrogen sulfide. Proc. 7th Int. Conf. Cond. Ice Nuclei, Prague - Vienna, September 18 - 24, pp. 178 - 181

- SMOLUCHOWSKI, M. v. (1906): Zur kinetischen Theorie der BROWNSchen Molekularbewegung und der Suspensionen.
Ann. Physik 21, 756 - 780
- SMOLUCHOWSKI, M.v. (1918): Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloidaler Lösungen.
Z. Phys. Chemie 92, 129 - 168
- SPURNY, K.R.; LODGE, J.P. (1969): Preparation of inorganic condensation aerosols at vapor supersaturation.
Proc. 7th Int. Conf. Cond. Ice Nuclei, Prague - Vienna, September 18 - 24, pp. 117 - 121
- STOREBØ, P.B.; RHO, C. (1970): The formation of a dense aerosol size distribution.
J. Geophys. Res. 75, 2931 - 2938
- SUTUGIN, A.G.; FUCHS, N.A. (1968): Formation of condensation aerosols at high vapor super-saturation.
J. Coll. Interf. Sci. 27, 216 - 228
- SUTUGIN, A.G. (1969): Die Spontankondensation des Dampfes und die Bildung der Kondensationsaerosole. (in Russisch)
Uspechi chimii (USSR) 38, 166 - 191
- SUTUGIN, A.G.; FUCHS, N.A. (1970): Formation of condensation aerosols under rapidly changing environmental conditions. Theory and method of calculation.
J. Aerosol. Sci. 1, 287 - 293
- SUTUGIN, A.G.; FUCHS, N.A.; KOTSEV, E.I. (1971): Formation of condensation aerosols under rapidly changing environmental conditions. Non-coagulated, high-dispersed aerosols.
J. Aerosol. Sci. 2, 361 - 368

THOMPSON, P.D. (1968): A transformation of the stochastic equation for droplet coalescence.

Proc. Int. Conf. Cloud Phys., Toronto, Canada,
August 26 - 30, pp. 115 - 126

VOHRA, K.G.; SUBBA RAMU, M.C.; VASUDEVAN, K.N. (1968): Role of natural ionization in the formation of condensation nuclei in the atmospheric air.

4th Int. Conf. Universal Aspects of Atmosph. Electricity, Tokyo

VOHRA, K.G.; SUBBA RAMU, M.C.; VASUDEVAN, K.N. (1969): Behaviour of aerosols formed by clustering of molecules around gaseous ions.

Atmosph. Environment 3, 99 - 105

VOHRA, K.G.; NAIR, P.V.N. (1970a): Recent thinking on the chemical formation of aerosols in the air by gas phase reactions.

J. Aerosol Sci. 1, 127 - 133

VOHRA, K.G.; VASUDEVAN, K.N.; NAIR, P.V.N. (1970b): Mechanism of nuclei forming reactions in the atmosphere.

J. Geophys. Res. 75, 2951 - 2960

VOHRA, K.G.; NAIR, P.V.N.; VASUDEVAN, K.N. (1970c): Role of gas phase ionic recombination reactions in the formation of embryos of condensation nuclei.

Proc. Symp. Radiation Chemistry, BARC

VOHRA, K.G. (1971a): An ionic recombination model of nucleation in the atmosphere.

IAMAP Symp. Atmosph. Electricity, Moscow, August 2 - 14

- VOHRA, K.G.; NAIR, P.V.N. (1971b): Stability of submicron aqueous solution droplets in the atmosphere.
J. Atmosph. Sci. 28, 280 - 285
- VOLMER, M.; FLOOD, H. (1939): "Kinetik der Phasenbildung", Leipzig
- WALDMANN, L. (1958): Transporterscheinungen in Gasen von mittlerem Druck.
Handbuch der Physik (Editor: S. Flügge), Springer-Verlag, Berlin, Bd. XII, pp. 295 - 514
- WALDMANN, L. (1959): Über die Kraft eines inhomogenen Gases auf kleine suspendierte Kugeln.
Z. Naturforschung 14A, 589 - 599
- WHITLAW-GRAY, R.; PATTERSON, H.S. (1932): "Smoke. A study of aerial disperse systems", Arnold, London
- WILSON, L.G.; CAVANAGH, P. (1967): The relative importance of Brownian diffusion and other factors in aerosol filtration.
Atmosph. Environment 1, 261-269
- WILSON, L.G.; CAVANAGH, P. (1969): A stereo-ultramicroscope for studying sub-micron aerosols.
Atmosph. Environment 3, 47 - 53
- WRIGHT, P.G. (1960): On the discontinuity involved in diffusion across an interface (the Δ of Fuchs).
Discuss. Faraday Soc. 30, 100 - 112
- ZEBEL, G. (1957): Zur Theorie der Koagulation elektrisch ungeladener Aerosole.
Kolloid-Zeitschrift 156, 102 - 107

ZEBEL, G. (1966): Coagulation of aerosols.

"Aerosol Science" (Editor: C.N. Davies), Academic Press, London, pp. 31 - 58

ZELDOVICH, Y.B. (1942): Theory of the formation of a new phase cavitation.

J. Exptl. Theoret. Phys. (USSR) 12, 525

ZURMÜHL, R. (1963): "Praktische Mathematik für Ingenieure und Physiker", Springer-Verlag, Berlin, pp. 373 - 376

VERZEICHNIS DER ABBILDUNGEN

- Abb. 1: Zeitlicher Verlauf der Teilchenkonzentration n bei einer Produktion von 10^6 Cluster pro cm^3 und Sekunde mit einem mittleren Radius von $1.2 \cdot 10^{-7}$ cm. Das pro Sekunde produzierte Clustergesamtvolumen in cm^3 beträgt $7.8 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3$. Diese Annahmen gelten auch für die folgenden Abbildungen 2 bis 9.
- Abb. 2: Zeitlicher Verlauf des Aerosolteilchengesamtvolumens v pro cm^3 .
- Abb. 3: Zeitlicher Verlauf der Konzentration n der Teilchen mit einem Radius $r \geq r_a = 4.0 \cdot 10^{-7}$ cm. r_a steht hier für die untere Ansprechgrenze eines Kondensationskernzählers.
- Abb. 4: Abhängigkeit des Verhältnisses q von maximaler zu stationärer Konzentration der Teilchen mit einem Radius $r \geq r_a$ von r_a .
- Abb. 5: Abhängigkeit der Zeiten t_0 des Einsetzens der Produktion, t_1 maximaler Produktion und t_{max} maximaler Konzentration von Teilchen mit einem Radius $r \geq r_a$ von r_a .
- Abb. 6: Abhängigkeit der maximalen Produktionsrate α von Teilchen mit einem Radius $r \geq r_a$ von r_a .
- Abb. 7: Zeitliche Entwicklung der Verteilungsfunktion f_1 bis zur Erreichung eines quasi-stationären Zustands im Bereich von 10^{-7} bis 10^{-5} cm. $f_1(r, t)$ ist für die Zeiten $t = 500 \text{ s}, 1000 \text{ s}, 2000 \text{ s}, 5000 \text{ s}, 15000 \text{ s}$ sowie 10^5 s dargestellt. Die Verteilungsfunktion wird hier, wie in der Literatur üblich, mit $dn/d\log r$ bezeichnet. Dies gilt auch für die Abbildungen 10 - 12, 15 und 17.

- Abb. 8: Kumulatives Spektrum der Teilchenkonzentration n für den quasi-stationären Zustand.
- Abb. 9: Kumulatives Spektrum des Teilchengesamtvolumens ∇ in cm^3 für den quasi-stationären Zustand.
- Abb. 10: Verteilungsfunktion f_1 für den quasi-stationären Zustand bei einer Produktion von 10^2 Cluster pro cm^3 und Sekunde mit einem mittleren Radius von $1.2 \cdot 10^{-7}$ cm. Das pro Sekunde produzierte Clustergesamtvolumen in cm^3 beträgt $7.8 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3$. Diese Annahmen gelten auch für die folgenden Abbildungen 11 bis 13.
- Abb. 11: Zeitliches Verhalten der Größenverteilung f_1 (ausgehend vom quasi-stationären Zustand in Abb. 10) im Bereich von 10^{-7} bis 10^{-5} cm bei einer Vermehrung der großen Teilchen (mit Radien $\geq 10^{-5}$ cm) um den Faktor β . Es werden die Fälle $\beta = 2$ und $\beta = 10$ betrachtet. $f_1(r, t)$ ist für $\beta = 2$ zu den Zeiten $t = 5 \cdot 10^4 \text{ s}$ und $t = 25 \cdot 10^4 \text{ s}$, für $\beta = 10$ zu den Zeiten $t = 1 \cdot 10^4 \text{ s}$ und $t = 5 \cdot 10^4 \text{ s}$ nach dem Anwachsen der Konzentration der großen Teilchen dargestellt.
- Abb. 12: Stationäre Größenverteilungen des Reinluftaerosols bei variabler Konzentration der großen Teilchen. Es werden die Fälle $\beta = 1.0, 1.1, 1.3, 1.5, 2.0, 5.0, 10.0$ dargestellt.
- Abb. 13: Abhängigkeit der Konzentration n_1 der Aerosolteilchen mit einem Radius im Bereich $10^{-7} \text{ cm} \leq r \leq 10^{-5} \text{ cm}$ von der Konzentration n_2 der großen Teilchen.

- Abb. 14: Zeitlicher Verlauf der Teilchenkonzentration n bei einer Produktion von $4.08 \cdot 10^4$ Embryos pro cm^3 und Sekunde mit einem mittleren Radius von $3.5 \cdot 10^{-7}$ cm. Die Produktionsrate wurde so gewählt, daß das pro Sekunde und cm^3 produzierte Teilchengesamtvolumen wieder $7.8 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3$ beträgt. Dies gilt auch für die folgende Abbildung 15.
- Abb. 15: Zeitliche Entwicklung der Verteilungsfunktion f_1 bis zur Erreichung eines quasi-stationären Zustands im Bereich von 10^{-7} bis 10^{-5} cm. $f_1(r,t)$ ist für die Zeiten $t = 500 \text{ s}, 1000 \text{ s}, 2000 \text{ s}, 5000 \text{ s}, 15\,000 \text{ s}$ sowie $75\,000 \text{ s}$ dargestellt.
- Abb. 16: Zeitlicher Verlauf der Teilchenkonzentration n bei einer gleichzeitigen Produktion von $5 \cdot 10^5$ Cluster pro cm^3 und Sekunde mit einem mittleren Radius von $1.2 \cdot 10^{-7}$ cm und von $2.04 \cdot 10^4$ Cluster pro cm^3 und Sekunde mit einem mittleren Radius von $3.5 \cdot 10^{-7}$ cm. Das pro Sekunde produzierte Clustergesamtvolumen im cm^3 beträgt wiederum $7.8 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3$. Diese Annahmen gelten auch für die folgende Abbildung 17.
- Abb. 17: Zeitliche Entwicklung der Verteilungsfunktion f_1 bis zur Erreichung eines quasi-stationären Zustands im Bereich von 10^{-7} bis 10^{-5} cm. $f_1(r,t)$ ist für die Zeiten $t = 500 \text{ s}, 1000 \text{ s}, 2000 \text{ s}, 5000 \text{ s}$ sowie $15\,000 \text{ s}$ dargestellt.

A B B I L D U N G E N

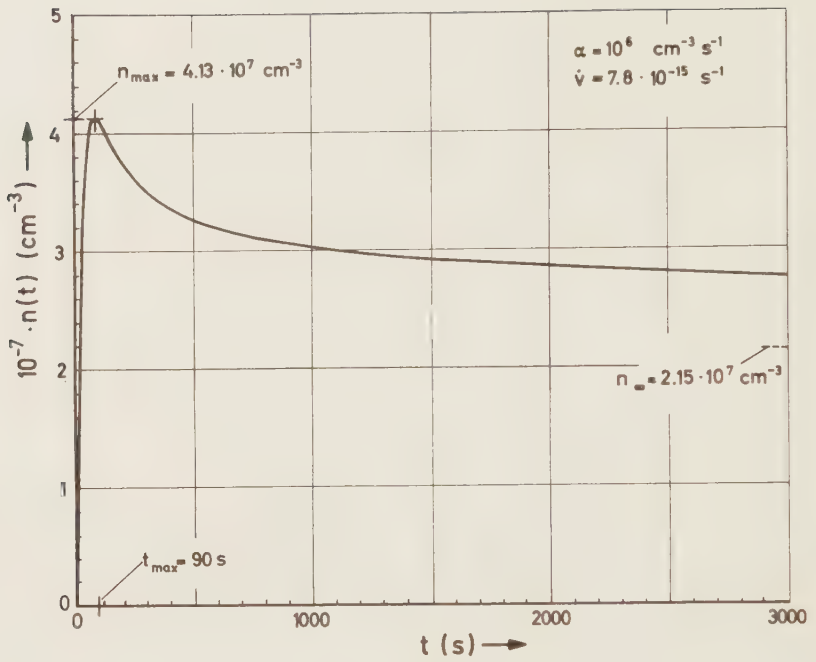


Abb. 1

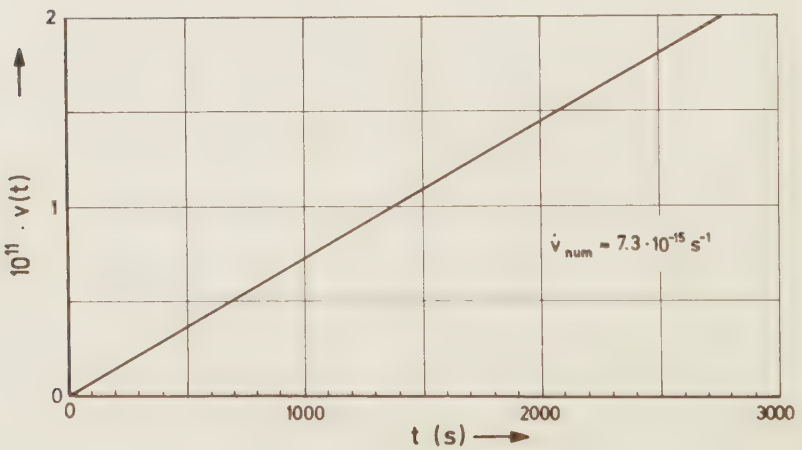


Abb. 2

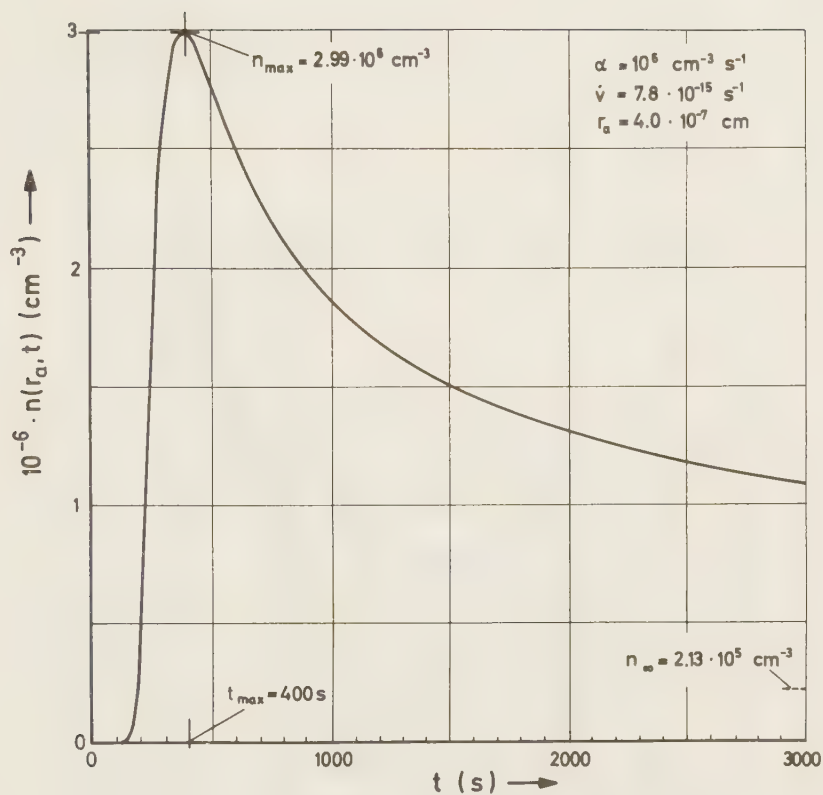


Abb. 3

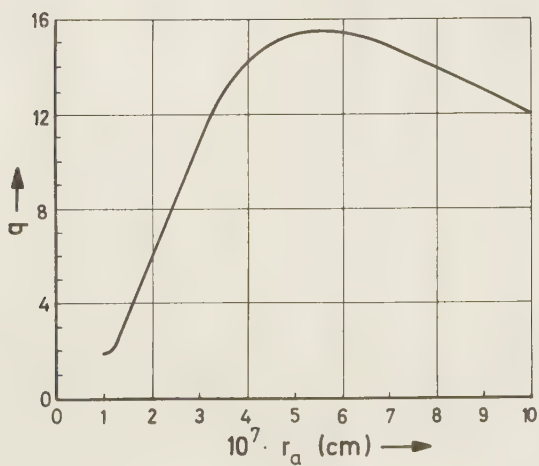


Abb. 4

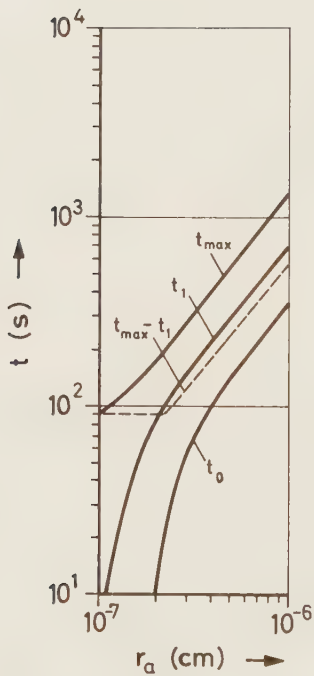


Abb. 5

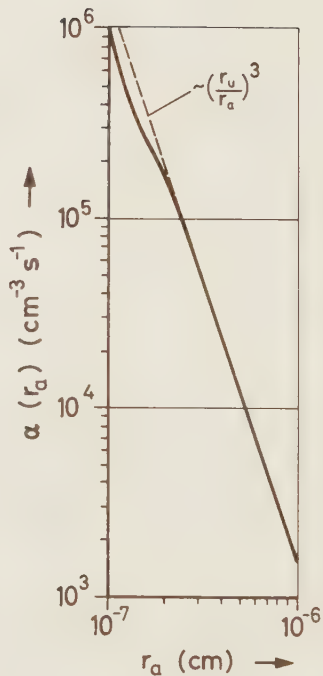


Abb. 6

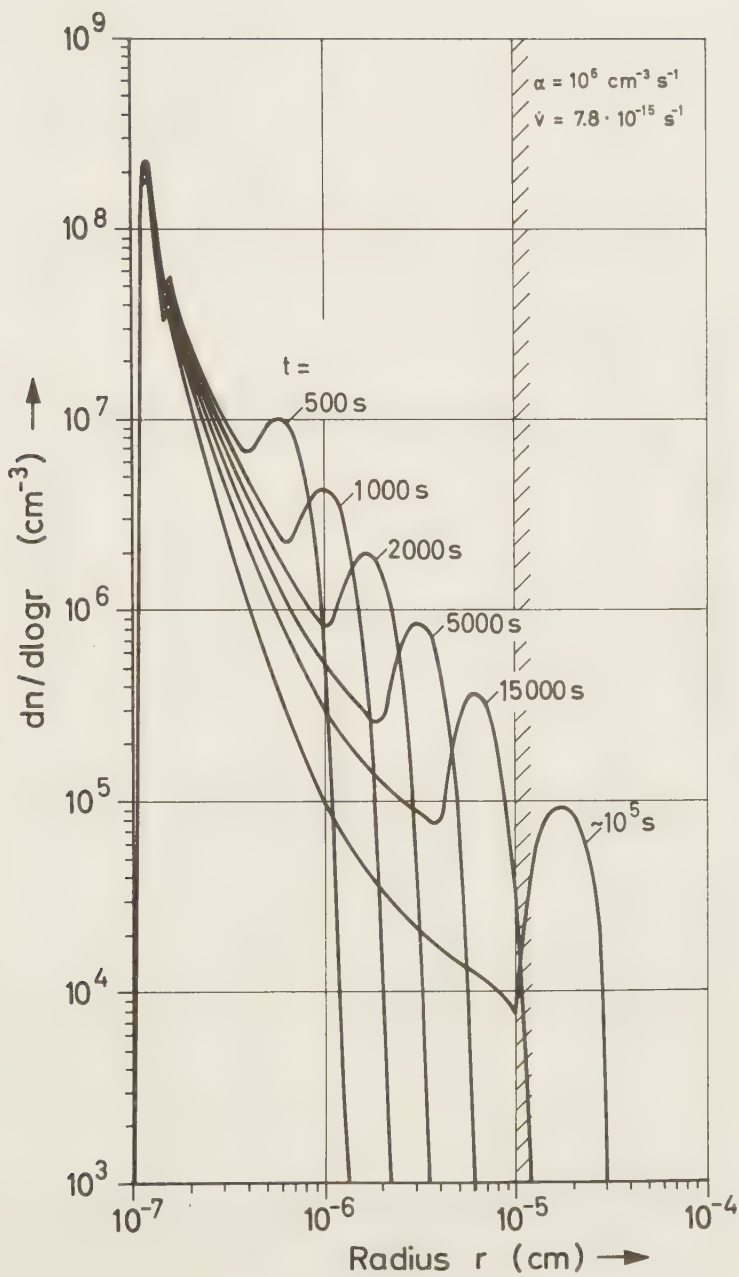


Abb. 7

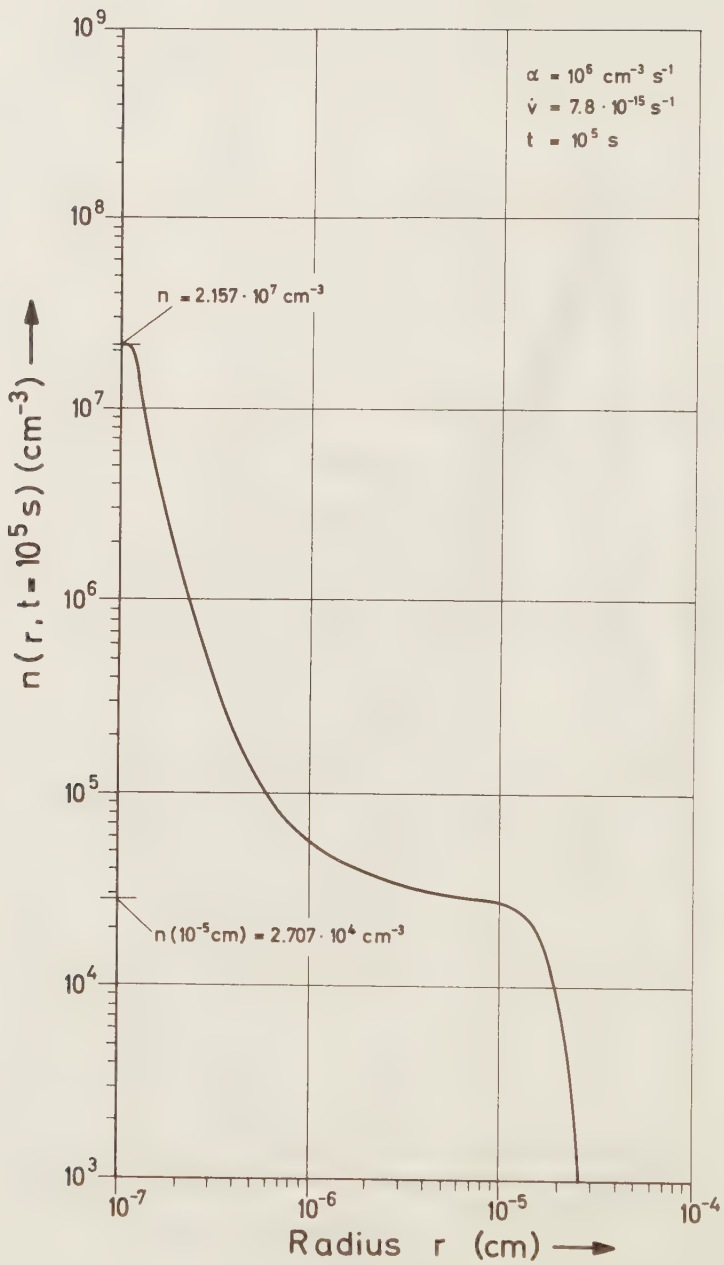


Abb. 8

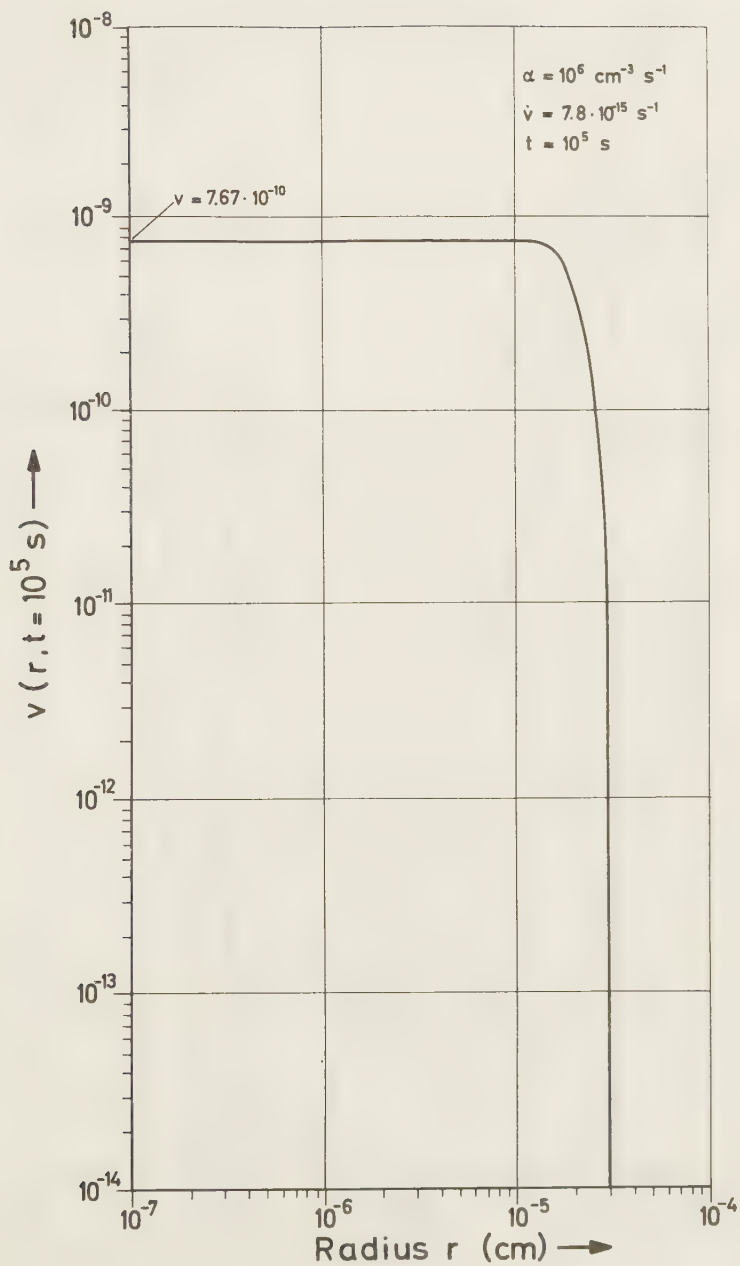


Abb. 9

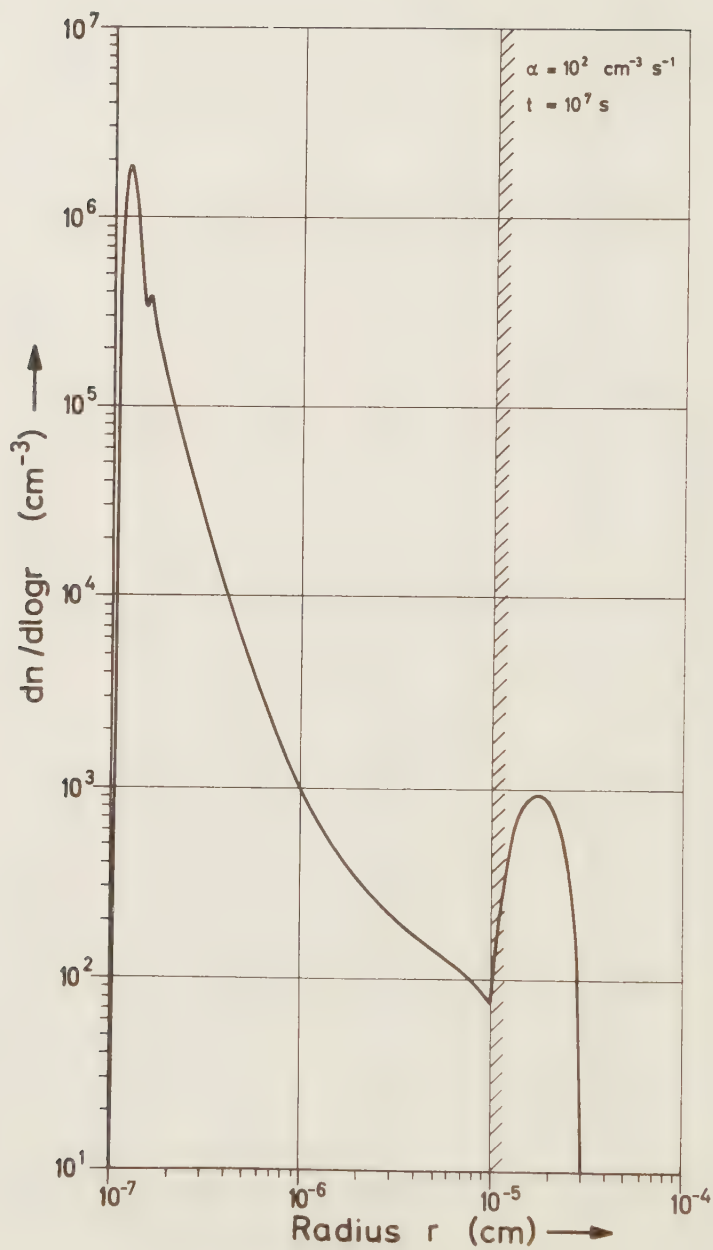


Abb. 10

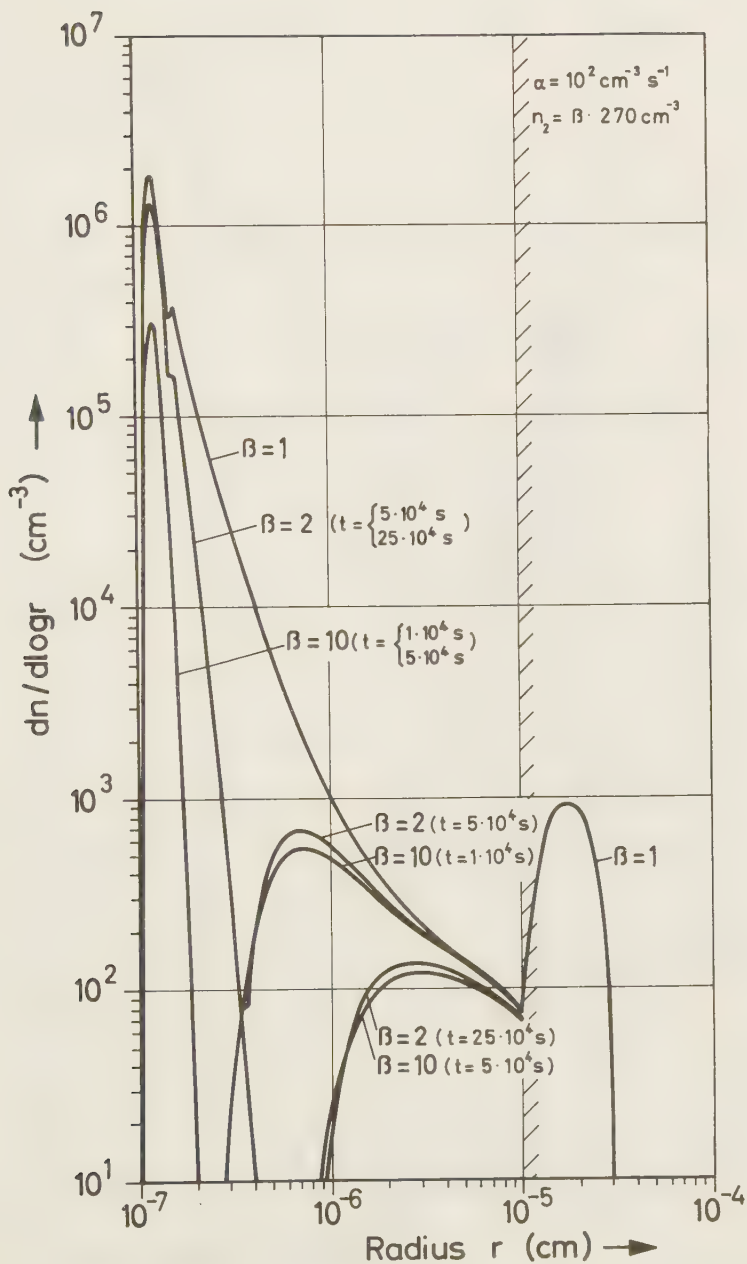


Abb. 11

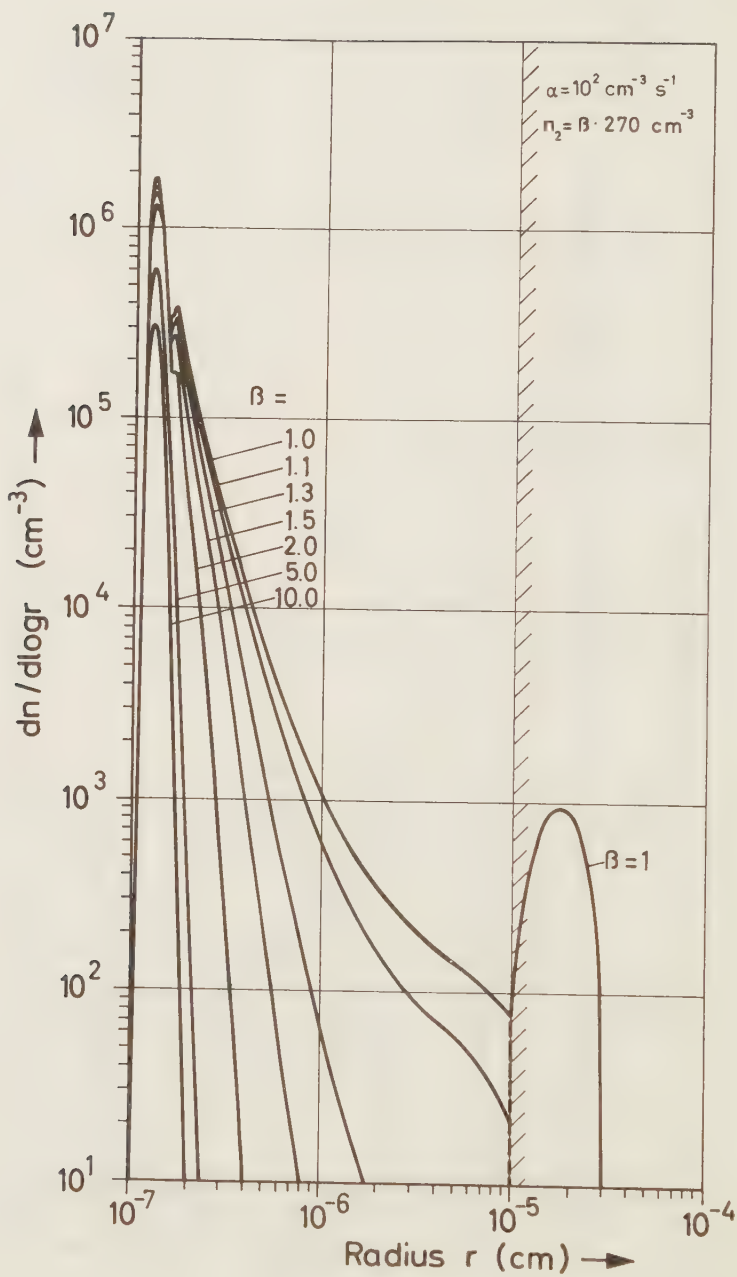


Abb. 12

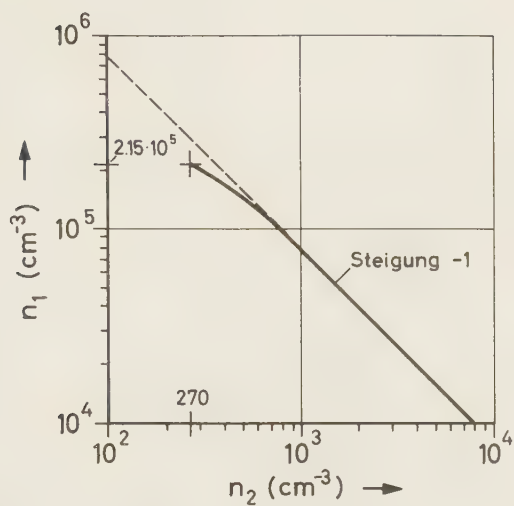


Abb. 13

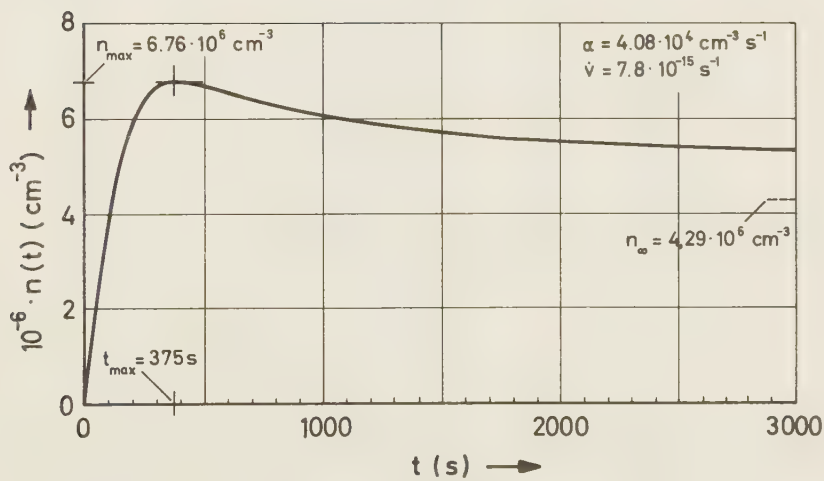


Abb. 14

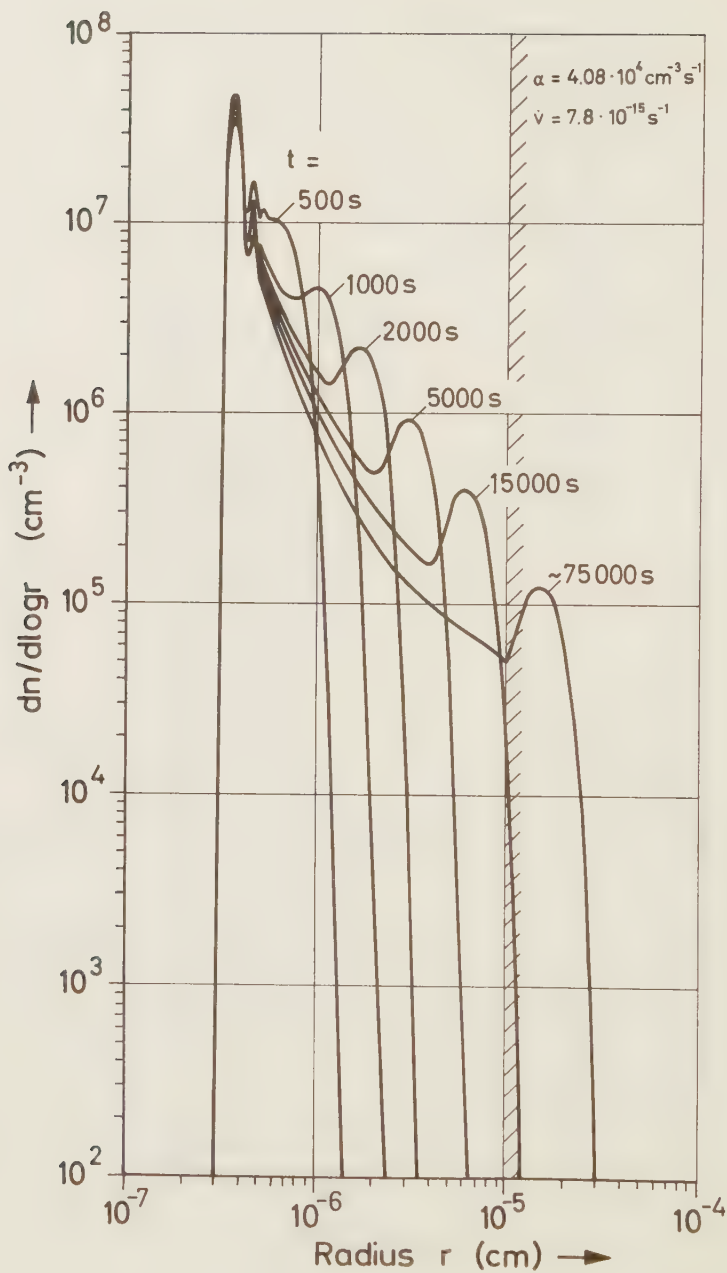


Abb. 15

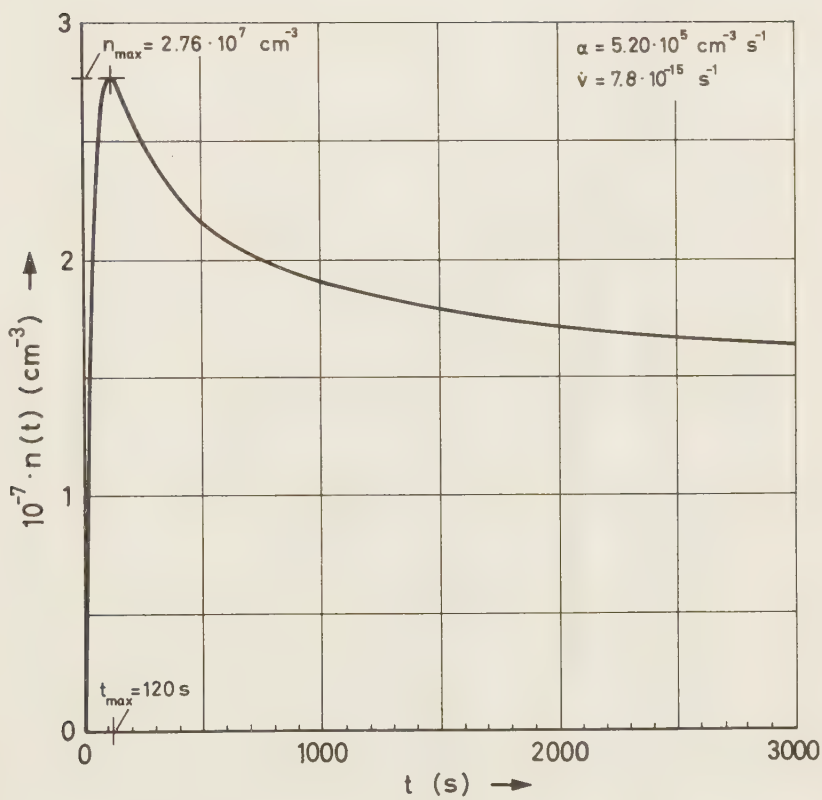


Abb. 16

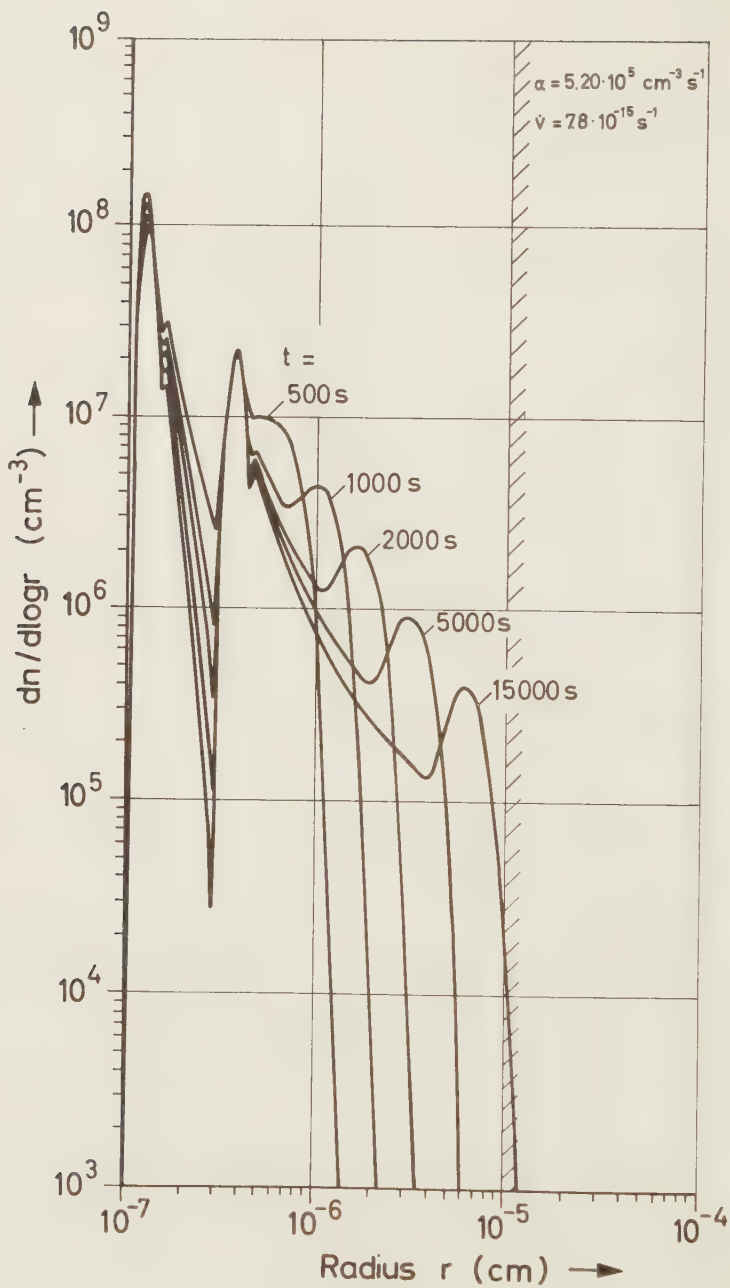


Abb. 17

Lebenslauf

Am 8. Oktober 1942 wurde ich als Sohn des Diplom-Ingenieurs Alfons Walter und seiner Ehefrau Ingeborg, geb. Feuer, in Berlin geboren.

Von 1948 bis 1952 besuchte ich in Nürnberg die Volksschule, ab 1952 die Oberrealschule, an der ich 1961 die Reifeprüfung bestand.

Nach zweijähriger Wehrdienstzeit studierte ich vom Wintersemester 1963/64 an Physik an der Universität Erlangen-Nürnberg und legte im Mai 1969 die Diplom-Hauptprüfung ab. Vom Wintersemester 1969/70 an studierte ich Meteorologie an der Universität Mainz und arbeitete am Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz an der vorliegenden wissenschaftlichen Abhandlung.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
